This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received October 1883
Accessions No. 23245 *Shelf No.* ....
CHEMISTRY
LIBRARY

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received October 1883
Accessions No. 23245 Shelf No.
CHEMISTRY
LIBRARY

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMAZEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. XIII. JAHRGANG.

MIT 5 TAFELN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1882.

CHEMISTRY LIBRARY

232245

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Ausdehnung des Kautschuks durch Wärme (Lebedeff) 17. Lehre von den Elementen (Lasswitz) 545.

Gase.

Diffusion von Gasen (v. Obermayer) 225. Zusammendrückbarkeit der Gase (Sarrau) 289. 321. Transpiration von Dämpfen (L. Meyer u. Steudel) 433. Maxwellsche Theorie der Gase (Rogowsky) 737. Elastizität der Luft (Krajevic und Peterson) 769. Durchgang alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper (Gal) 769.

Flüssigkeiten.

Flüssigkeitsvolum als Funktion der Temperatur (Zuk) 1. Beziehungen zwischen Verdunstungsgeschwindigkeit der Natur und der Gröfse der Verdunstungsfläche (Sreznewskij) 769.

Wärme.

Kritische Temperatur des Wassers (Strauss) 2. Kritischer Zustand der Körper (Zaioncewskij) 769.
Kritische Temperaturen flüssiger Körper (Pawlewski) 353.
Spez. Wärme der Untersalpetersäure (Berthelot u. Ogier) 321.

Elektrizität.

Elektrizitätsentwicklung als Äquivalent chem. Prozesse (Braun) 546.
Leitungsfähigkeit des Vakuums (Krajevic) 737.
Grenzen der Elektrolyse (Berthelot) 2. Galvanische Leitungsfähigkeit der Metalle (Sluginoff) 17. Untersuchungen über die Elektrolyse (Berthelot) 17. Elektrolyse von Salzlösungen (Janecek) 17. 737. Elektrolyse des Wassers (D. Tommasi) 20. Bildung und Zersetzung von Metallsalzen durch das gleiche Metall (Gladstone und Tribe) 20. Elektrolyse des destillierten Wassers (Tommasi) 321. Elektrolyse (Tommasi) 322. Chem. Arbeit der galvanischen Säule (Tommasi) 433. 577. Einflufs der positiven Elektrode auf die chem. Arbeit der galvan. Säule (Tommasi) 434. Gebrauch der Zinkkohleelemente bei der Elektrolyse (Berthelot u. Tommasi) 481. Elektromotorische Kraft eines Zinkkohleelementes (Berthelot und Tommasi) 546. 547. Galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede (Helmholtz) 648.

Licht.

Brechungsvermögen fester Körper (Bedson und Williams) 65. Molekulares Brechungsvermögen der Terpene (Flawitzky) 225. Molekulare Refraktion der Metakrylsäure und Crotonsäure (Brühl) 225. Molekulare Refraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther (Brühl) 225. Best. der Brechungsindizes der Flüssigkeiten (Pilcikoff) 737.
Geisslersche Röhren (Krajevic und Teploff) 21. 22. Umkehrung des Cyanspektrums (Liveing u. Dewar) 65. Absorptionsspektrum des Ozons (Chappuis) 323. Absorptionsspektrum der Übersalpetersäure (Chappuis) 323. Spektralspalt (Hugo Krüss) 324. Brom- u. Chlorsilber (Vogel) 547. Einfl. der Temperatur auf die Spektren der Metalloide (van Monckhoven) 657. Photographie des Sonnenspektrums (Chamantoff) 21.
Verhältnisse der Rotationsgröfse der Polarisationsebene (Flawitzky) 225. Rotationsvermögen von chem. Subst. unter dem Einflufs des Magnetismus (Perkin) 435. 578. Optisches Drehungsvermögen des Tyrosins u. Cystins (Mauthner) 547. Zirkularpolarisation durch chem. Körper unter dem Einflusse des Magnets (Perkin) 658.
Zersetzung des Wasserdampfes durch elektrische Effluvien (Dehérain u. Maquenne) 65. Zersetzung des Wassers durch elek-

trische Effluvien (Dehérain u. Maquenne) 65. Verb. von H u. O. unter dem Einfl. elektr. Effluvien (Dehérain und Maquenne) 66.

Apparate.

Grenzen der Verdünnungen mit der Quecksilberluftpumpe (Krajevic) 22. Modifikation des Mendelejeffschen Pyknometers Alexejeff) 225. Apparat zur Best. des spez. Gew. der Gase (Chancel) 424. Kompressionspumpe für Gase (Cailletet) 431.

Gewichtsbarometer (Krajevic) 770.

Apparat zur Gasdichtebestimmung (Goldschmidt und V. Meyer) 423.

Luftthermometer (Lermontoff) 22. Apparat zur Destillation des Quecksilbers (Wright) 103. Luftthermometer (Cooke u. Pettersson) 104. 428. Vergleichung des Luft- u. Quecksilberthermometers (Grunmach und Bernd) 226. Apparat zur Best. des spez. Gew. von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt (R. Schiff) 431. Depression des Nullpunkts bei Quecksilberthermometern (Crafts) 436. Best. hoher Temperaturen 666. Aufrechterhaltung konstanter Temperaturen (Neesen) 737. Apparat zur Best. der spez. Wärme von festen und flüss. Körpern (Luginin) 770. Beleuchtungsart der Thermometer bei kalorimetrischen Untersuchungen an trüben Tagen (Luginin) 771. Apparat zur fraktionierten Destillation (Brown) 101.

Chemischer Vorgang in den Plantéschen u. Faureschen Akkumulatoren (Gladstone und Tribe) 226. Sekundäre Säule von Faure (Allard, F. De Blanc, Joubert, Potier u. Tresca) 289. Bildung sekundärer Ketten aus Bleiplatten (Planté) 658. Akkumulatoren (O. Schulze) 718. Anw. von Siliciumeisen in galvan. Batterien (Uelsmann) 720. Photoelektrische Batterie als Vorlesungsversuch (Borgmann) 737. Differentialgalvanoskop (Stepanoff) 771.

Einfaches Colorimeter (Hager) 422. Photometer (Vogel) 547. Lichtmefsapparat (Härtlein) 692.

Flaschen mit Tropfenzähler (Dixon) 101. Thorn's Extraktionsapparat (Hager) 102. Graphitbad (Stolba) 227. Neuer Apparat zur Best. der Schmelzpunkte (Bevan und Cross) 227. 424. Lötrohr mit kontinuierlichem Luftstrom (Koppe) 238. App. zur Verflüssigung von Ammoniak (Reynolds) 353. 482. Neuer Filtrierapparat (Casamajor) 419. Sicherheitsröhre für Gasentwicklungsapparate (Bellamy) 420. App. zur Best. der Schmelzpunkte leichtflüss. Metalle und Legierungen (Liebermann) 420. Wasserbad mit konstantem Niveau (Schimmel) 422. Apparat zur Registrierung der Entwicklung oder Absorption von Gasen (Regnard) 689. Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat (Winkler) 691. Automatischer Gasverschlufs (Michaelis) 692. Praktische Pipette (Arthur Mayer) 693. Anfertigung und Korrektion von Büretten (Ostwald) 968.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Fraktionierte Destillation (Brown) 62. 75. 90. 101. Chemische Verwandtschaft (M. Fischer) 81. Dampfspannungen des Ammoniumcarbamates (Isambert) 82. Chemische Affinitätsbestimmungen (Ostwald) 82. Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie, Ameisensäure- u. Essigsäurehydrat (Pettersson) 82. Ammoniumcarbamat (Engel u. Moitessier) 83. Dissociation des Ammoniumsulfhydrates (Engel und Moitessier) 84. Periodisches Gesetz der Elemente (Brauner) 84. Isomere Zustände der Haloidsalze (Berthelot) 85. Molekularrefraktion flüss. Verbb. u. ihre chemische Zusammensetzung (Schröder) 88. Chem. Reaktionsgeschwindigkeit (Kajander) 88. Spezifische Zähigkeit der Flüssigkeiten u. ihre Beziehung zur chem. Konstitution (Pribram u. Handl) 88. Meine Beteiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie (Kolbe) 88. Gesetz Avogadro's (Antwort an Ljubavin) (Goldstein) 88. Volumkonstitution fester Verbb. (Schröder) 88. Volumkonstitution flüss. Verbb. (Schröder) 88. 548. Molekularrefraktion, abhängig von der chem. Konst. der Verbb. (Schröder) 88. 370. 436. Spez. Wärmen der Gase bei hohen Temperat. (Mallard u. Le Chatetier) 129. Chemische Anomalie (Schützenberger) 129. Verbrennungstemperatur und Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes (Mallard u. Le Chatelier) 129. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in Gasen (Berthelot u. Vieille) 133. 324. 580. Explosionswelle (Berthelot) 136. Diffusion des Kohlenstoffs (Violle) 137. Diffusion der festen Körper (Colson) 137. Theorie der Formiate (Maumené) 193. Unvollkommene Verbrennung v. Gasen (Bötsch) 193. Molekularstruktur und Absorptionsspektren der Kohlenstoffverbb. (Hartley) 193. Verflüssigung und Kälteerzeugung durch gegenseitige Einwirkung fester Körper (E. Walton) 197. Konstitution der chem. Verbb. (Odling) 197. Best. d.

Verwandtschaft d. Metalle zum Sauerstoff (Müller u. Erzbach) 200. Theorie d. übersättigten Salzlösungen (Marpmann) 200. Berechnung d. Atomgewichte (Clarke) 200. Periodisches Elementensystem (Mendelejeff) 209. Unvollkommene Verbrennung von Äther und organ. Substanzen (Perkin) 273. 673. 739. Über Wertigkeit (Armstrong) 273. Ammoniumdisulfhydrat u. Cyanammonium (Isambert) 324. Ermittelung des spez. Gewichtes versch. Verbb. (Brügelmann) 328. Offner Brief an Kolbe (Ladenburg) 328. Gegenseitige Löslichkeit d. Flüssigkeiten (Alexejeff) 328. 763. Gegen Ladenburg (Kolbe) 328. Einfl. d. Atomlagerung auf die physikal. Eigenschaften d. Verbb. (Carnelley) 336. Absorption flüchtiger Körper (Schlösing) 369. Konservierung von vulkanisiertem Gummi (W. Hempel) 370. Molekularvolum (Ramsay) 370. Diffusion der Verbb. (Scheffer) 380. Bildung von Legierungen durch Druck (Spring) 380. Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten chem. Verbb. (Wiedemann) 380. Entwicklung d. Lehre von d. Dissociation (Dewal) 436. Aufbewahrung von Kautschukgegenständen (Johanson) 436. Erzeugung von Kälte durch kondensierte Gase (Cailletet) 436. Erstarrung von wässerigen Lösungen organ. Substanzen (Raoult) 437. Konstitution des Isatogensäureäthers (Kolbe) 438. Charakter und Rolle der durch Schmelzung gebildeten Doppelsalze (Berthelot und Ilosvay) 439. Zersetzung der Salze durch schmelzende Substanzen (Ditte) 515. Ausdehnung d. Alaune (Spring) 516. Konstitution von Lösungen (Krüss) 516. Chem. Verwandtschaft d. Metalle (Müller u. Erzbach) 516. Krystallisation (Brügelmann) 522. Krystallisationsversuche (Brügelmann) 527. Best. der Dampfdichten (Troost) 548. Hydrate, gebildet durch Druck u. Ausdehnung (Cailletet u. Bordet) 549. Hydrat des Schwefelwasserstoffs (De Forcrand) 550. Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihrer Verbb. (Troost) 578. Äquivalent der Phosphorjodide (Troost) 579. Spez. Wärme des Essigsäuredampfes (Berthelot und Ogier) 580. Variable Periode, welche der Detonation vorausgeht und Bildung der Explosionswelle (Berthelot u. Vieille) 580. Einfluſs der Masse auf chem. Umsetzungen (Morris) 582. Theorie des chemischen Gleichgewichts (Lemoine) 582. Spezifische Volume von Flüssigkeiten (Zander) 673. Bestimm. des spezifischen Gew. von permanenten Gasen (Meyer und Goldschmidt) 673. Hydratbildung von Salzen (Hammerl) 673. Volume der Alaune (Pettersson) 674. Löslichkeit von Salzgemischen von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden (Precht und Wittgen) 674. Fortpflanzung der Flamme in brennbaren Gasen (Mallard und Le Chatelier) 738. Ausdehnungskoeffizient von Natriumsulfatlösungen (Nicol) 739. Spez. Volume einiger Allyl-Propyl- und verwandter Verbb. (Zander) 739. Einfluſs der Massen auf die gegenseitige Ersetzung der Haloide (Potylizin) 739. Einfluſs des Aggregatzustands auf Löslichkeit (Alexejeff) 739. Ausdehnung isomorpher Salze (Spring) 739. Spez. Volume flüssiger Verbb. (Lossen) 739. Krystallisation übersättigter Lösungen von gewissen Salzen (Thomson und Bloxam) 739. Absolute Siedetemperatur der Flüssigkeiten (Zuk und Nadezdin) 740. Kritischer Zustand der Körper (Stoljetoff) 740. Spez. Volum der Elemente in flüssigen und festen Verbb. (Salfejeff) 740. Notiz über Atomgewichte (Butleroff) 740. Die Theorien über chemische Reaktionen (Menschutkin) 746. Isomorphismus (Klein) 771.

Thermochemie.

Zersetzung der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser (Berthelot) 131. Thermisches Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen (Tommasi, D.) 133. Thermische Untersuchung der Oxychloride des Schwefels (Ogier) 195. 228. — Kalorimetrische Studien (Ostwald, W.) 197. Spezifische Wärme von Salzlösungen (Pagliani) 201. Brechungsvermögen und Verbrennungswärme (Thomsen, J.) 202. Doppelhaloidsalze des Quecksilbers (Berthelot) 210. Thermische Untersuchung über die Oxychloride des Magnesiums (André) 218. Bildungswärme des Wassers (Schuller) 274. Bildungswärme der Ferricyanwasserstoffsäure (Joannis) 275. Bildungswärme der Sulfocyanwasserstoffsäure und einiger Sulfocyanide (Joannis) 278. Bildungswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferrocyanide (Joannis) 277. Wechselzersetzungen der Haloidsalze des Quecksilbers (Berthelot) 370. 374. Wechselzersetzungen der Haloidsalze des Silbers (Berthelot) 385. Haloidsalze des Kaliums und Silbers (Berthelot) 388. Ammoniakalische Zinkchloride (André) 389. Thermochemische Kenntnis des Ozons (Mulder und van der Meulen) 391. Thermische Untersuchung über die Oxychloride des Zinks (André) 438. Thermodynamik chemischer Vorgänge (Helmholtz) 441. 700. 778. — Doppelsalze, durch Schmelzung dargestellt (Berthelot und Ilosvay) 513. Reciproke Verdrängung der Haloide (Berthelot) 550. Reciproke Verdrängung der mit dem Quecksilberoxyd verbundenen Säuren (Berthelot) 552. Bildungswärme einiger Palladiumverbindungen (Joannis) 582. Lösungswärme einiger Gemenge (Chroustchoff) 611. Numerische Relationen thermischer Vorgänge (Tommasi) 675. Numerische Relationen thermischer Vorgange (Le Blanc) 675. Gesetz der thermischen

Substitutionskonstanten (Tommasi) 676. Thermische Untersuchung über die Verbb. des Cyans mit den Metallen (Joannis) 677. Elektrolyse der Salzsäure (Tommasi) 743. Verbrennungwärme der Kohlenwasserstoffe (Mendelejeff) 744. Thermodynamik chemischer Vorgänge (Niemöller) 700. 778.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsversuch, Einfluſs der Zeit etc. (Muir) 88. Temperatur und Masse 88. Vorlesungsversuche (Rosenfeld) 219. Wechselzersetzung neutraler Salze (Joly) 280. Vorlesungsversuche (Meyer, V.) 391. Ausdehnungsverschiedenheit des Quecksilbers und Ebonits als Vorlesungsversuche (Latschinoff) 746.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Einw. von Oxyden auf Salze: Kaliumchlorat und Eisenoxyd (Mills und Donald) 66. 145. Einw. von Oxyden auf Salze (Mills und Meanwell) 66. 145. Relative Beständigkeit der Chromoxyde etc. in Beziehung zu den Atomgewichten dieser Elemente (Zimmermann) 617.

Metalloide.

Aktivierung des Sauerstoffs (Traube) 227. 353. Rasche und einfache Darst. von Sauerstoff (Voracek) 464. Explosion eines Sauerstoffgasometers von Zinkblech (Pfaundler) 554. Kohlensäuregehalt der Luft (Reiset) 554.

Ursache der Veränderung des Sauerstoffgehaltes der Luft (Morley) 145. Kohlensäuregehalt der Luft (Dumas) 279. Bestimm. der Kohlensäure in der Luft am Kap Horn (Müntz und Aubin) 554. Kohlensäuregehalt der Luft (Müntz und Aubin) 554. Schwankungen des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre (Vogler) 556. Verteilung des Ammoniaks in der Luft und in Meteorwässern (Müntz und Aubin) 775.

Sauerstoff.

Bildung von Ozon durch elektrische Effluvien (Hautefeuille und Chappuis) 280. Untersuchung über das Ozon (Mailfert) 337. 353. Verdichtung des Ozons (Hautefeuille und Chappuis) 441. Umwandlung von Ozon in Sauerstoff durch Hitze (Remsen) 609. Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd (Koppel) 705. Aktiver Sauerstoff und Bildungsweise des Wasserstoffsuperoxydes (Kingzett) 746.

Schwefel.

Darst. von Schwefelwasserstoff aus Oleonaphta (Lidoff) 22. Gefrierpunkte von Schwefelsäure (Lunge) 66. Konstanz der Hyposulfitlösungen (Pickering) 66. Natur der Überschwefelsäure (Mendelejeff) 145. Verwandtschaftsverhältnisse des Schwefels und Selens zu Metallen (Orlowsky) 145. Spezifisches Gewicht des Schwefels (Spring) 146. Ausdehnung des Schwefels, Selen, Tellur (Spring) 146. Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids (Ogier) 227. Hydrat des Schwefelwasserstoffs (De Forcrand) 337. Reinigen von Schwefelsäure durch Krystallisation (Tjaden-Moddermann) 338. Kaliumtetra- und pentathionat (Lewes) 338. 481. Valenz des Schwefels (Demarçay) 353. Verh. der Chlorsulfosäure gegen Metalloide und Zinn (Heumann und Köchlin) 353. — Darst. von arsen- und selenfreier Schwefelsäure (Bornträger) 432. Entzündung von Schwefelwasserstoff durch Kaliumchlorat in Salzsäure (Grey) 444. Pentathionsäure (Smith und Takamatsu) 444. Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser (Boehm) 444. Elektrolytisches Leitungsvermögen der Schwefelsäure (Kohlrausch) 555. Nichtexistenz der Pentathionsäure (Spring) 610. Löslichkeit der schwefligen Säure und Schwefelsäure (Dunn) 610. Reaktionen des Sulfurylchlorids (Köchlin und Heumann) 705. Bestimm. des spezifischen Gewichts der Schwefelsäure (Hager) 776.

Selen.

Siedepunkt des Selens (Troost) 444. Extraktion des Selens (Kienlen) 444. Selen und Schwefel (Gross) 555. Verarbeitung eines Selenerzes (Zorgit) aus La Plata (Billaudot) 610.

Tellur.

Verh. des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten (Weber) 336. Verarbeitung von Tellurerz (Stolba) 746.

Chlor.

Dissociation des Chlors (Smith und Löwe) 280. 444. Absorption von Chlor durch Chlornatriumlösungen (Kumpf) 354. Darst. von Chlor (Townsend) 720. Dampfdichte der Unterchlorsäure (Pebal und Schacherl) 610. Bildung von Hypochloriten und Chloraten bei der Elektrolyse von Chloriden (Lidoff und Tichomiroff) 747.

Jod.

Atomvolumen des Jods (Ramsay) 338. Verh. von Jod zu Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydraten (Weber, R.) 338.

Brom.

Spezifisches Gewicht der wässerigen Bromwasserstoffsäure (Biel) 147. Dampfdichte des Broms (Jahn) 445. 465.

Fluor.

Vorkommen und Bildungsweise des freien Fluors (Loew) 67.

Stickstoff.

Darst. von reinem Stickstoff (Flight) 280. Einw. von Kali auf Bleioxyd (Ditte) 459.

Einw. von Oxyden des Stickstoffs auf Glas (Morgan) 67. Untersalpetrige Säure (Zorn) 148. Übersalpetersäure (Hautefeuille und Chappuis) 338. Basicität der untersalpetrigen Säure (Zorn) 354. Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustand (Lunge) 354. Verh. der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure (Lunge) 354. Zusammens. der Übersalpetersäure (Hautefeuille und Chappuis) 446. — Darst. der untersalpetrigen Säure (Zorn) 465. Darst. von Stickoxyd (Johnstone) 610. Zersetzung des Stickoxyduls und eines Gemenges von Stickoxydul mit Stickoxyd in der Glühhitze (Wagner, A.) 610. Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure (Koppel) 705.

Zinkhaltiges Ammoniak (Stolba) 148. Darst, von Baryt (Maumené) 463. Die vermeintliche Verb. NH_2 (Combes) 555.

Phosphor.

Phosphoroxyjodid (Burton) 67. Unterphosphorsäure (Salzer) 148. Sättigen der Phosphorsäure durch Basen und die chemische Neutralität (Joly) 280. Phosphorpentasulfid (Goldschmidt) 339. Einw. von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat (Thorpe und Dyson) 339. 465. — Darst. der Unterphosphorsäure (Corne) 611. Phosphoressenz und Oxydation des Phosphors (Corne) 611. Schwarzer Phosphor (Thenard) 613.

Arsen.

Verbb. von Arsen und Jod (Bamberger und Philipp) 68. Einw. von Salzsäure auf Schwefelarsensäure (Preis und Horák) 148. Absorption von Chlor durch Arsenchlorid (Sloane) 148. Schwefelarsen in wässeriger Lösung (Schulze, H.) 613. Neutralreagierende Arseniate (Filhol und Senderens) 613. Schwefelverbb. des Arsens (Preis) 747. Löslichkeit von Jod in Arsentrichlorid (Sloane) 776. Arsenpentajodid (Sloane) 776.

Antimon.

Siedepunkt des Antimonjodids (Cooke) 68. Neue tartrantimonigsaure Salze (Clarke) 706.

Kohlenstoff.

Darst. von Kohlensäure (Williamson) 33. Reduktion von Kohlensäure durch Kohle (Rathke, R.) 33. Verb. der Kohlensäure mit Wasser (Wroblewsky) 148. Neue Verb. des Kohlenstoffs mit Schwefel und Brom (Hell und Urech) 339. Darst. reiner Kohle zur elektrischen Beleuchtung (Jacquelain) 339. Physikalische Eigenschaften des Kohlenstofloxysulfides (Ilosvay) 340. Einflufs des Wassers bei der Verb. von Kohlenoxyd mit Sauerstoff (Dixon) 354. Einw. von Brom auf Schwefelkohlenstoff (Hell und Urech) 354. Zusammens. des Kohlensäurehydrats (v. Wroblewsky) 420. Verbrennung von Kapdiamanten (Roscoe) 446. Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser (Wroblewsky) 446. Explosion einer Glasröhre, mit flüssiger Kohlensäure gefüllt (Pfaundler) 613. Magnesium- und Natriumsulfocarbonat (Taylor) 614. Einflufs des Wasserdampfes auf die Explosion von Kohlenoxyd und Sauerstoff (Dixon) 747. Geschwindigkeit der Explosion eines Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff (Dixon) 748. Reinigung von Schwefelkohlenstoff (Palmieri, P.) 751. Verb. von Kohlenstofftetrachlorid mit Hydrosäuren (Seamon) 176. Oxydation des Kohlenoxydes durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff (Traube) 776. Das bei der Zerlegung von Gufseisen mit Quecksilber auftretende Produkt des gebundenen Kohlenstoffs (Zabudsky) 482.

Cyan.

Einw. von Wasserstoffsäuren auf Cyanwasserstoff (Claissen und Matthews) 340. 465. Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure (Brame) 614.

Kiesel.

Einw. des Schwefelkohlenstoft auf Silicium (Calson) 450. Carbosiliciumverbb. (Colson) 450. Silicium (Schützenberger und Colson) 614. Schwefelverbb. des Siliciums (Sabatier) 748.

Wasserstoff.

Nascierender Wasserstoff (Tommasi) 749. Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel etc. (Ebell) 149. Bildung des Wasserstoffsuperoxyds während der Verbrennung (Schuller) 281. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nickelsalze (Watson) 614. Bedingungen der Bildung von Wasserstoffdioxyd bei der Oxydation der Terpene (Radulovic) 750. Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxydes (Berthelot) 615. Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd 462.

Metalle.

Allgemeines.

Spez. Gew. von Metallen in flüssigem Zustande (Roberts und Wrightson) 149. Blei- und Mangansuperoxyd auf Halogenmetalle (Müller und Kircher) 354. Molekularstruktur der Metalle (Kalischer) 354. Verdampfung der Metalle im Vakuum (Demarçay) 616.

Kalium.

Einw. des Wassers auf die Einw. von Chlor auf Jodkalium (Muir und Threlfall) 23. Krystallisierte Kalihydrate (Belohoubek) 750.

Natrium.

Unterschwefligsaures (hydroschwefligsaures) Natron (Bernthsen) 283. Verh. einiger neutraler Phosphate zu Lackmus (Filhol und Senderens) 283.

Ammonium.

Ammoniumtribromid (Roozeboom) 68. Ammoniumnitrat und Acetat (Troost) 283. Einw. von Ammoniakgas auf Ammoniumnitrat (Raoult) 340.

Thallium.

Phosphate des Thalliums und Lithiums (Rammelsberg) 450.

Cäsium.

Darst. von Rubidium und Cäsium (Setterberg) 149.

Lithium.

Reindarst. von Lithiumcarbonat (Stolba) 150.

Calcium.

Verh. des Calciumcarbonates in der Wärme (Schützenberger) 150. Calciumhypochlorit (Kingzett) 706. Chlorcalcium (Weber) 776.

Barium.

Löslichkeit von Bariumsulfat (Varenne und Pauleau) 68.

Strontium.

Löslichkeit des Strontiumhydroxydes in Wasser (Scheibler und Sidersky) 33. Löslichkeit von Strontiumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure (Varenne und Pauleau) 68.

Magnesium.

Grofse Krystalle von Ammonmagnesiumphosphat in altem Harn (Schwanert) 229. Magnesia alba (Kraut) 451.

Aluminium.

Fällung der Alaune durch Natriumcarbonat (Mills und Barr) 459. 706. Ultramarin (Guckelberger) 616. Eigenschaften des reinen Aluminiums (Mallet) 772. Darst. von eisenfreien Aluminiumsulfat aus Bauxit (Fahlberg und Semper) 776. Mechanische Eigensch. des Aluminiums (Barlow) 777.

Cer.

Chemie der seltenen Erdmetalle (Brauner) 150. 201. 229. 616. Geschichte der Cerverbindungen (Hartley) 151. 452. Erdmetalle des Samarskits (Roscole) 341. 465. Spektrum des Terbiums (Schuster und Roscole) 370. 465. Didym (Cleve) 451. 616. Rhabdophan (Hartley) 516. Didym (Brauner) 616.

Zirkon.

Metallisches Thorium (Nilson) 772. Äquivalent des Thoriums (Nilson) 772.

Chrom.

Einw. der Wasserstoffsäuren auf Chromate (Varenne) 5. Hydrat des Chrombromids (Varenne) 5. Einw. von Chromoxyd auf Schwefelsäure (Cross und Higgin) 152. Chemie der Chromammoniakverbindungen (Jörgensen) 152. 452. Kaliumchromcyanür (Moissan) 229. Chromsäure und Chromate (Prud'homme und Binder) 283. Darst. und Eigensch. des Chromsulfates (Moissan) 341. Darst. u. Eigensch. der Chromoxydulsalze (Moissan) 344. Chromphosphat (Carnot) 451. Chemie der Chromammoniakverbindungen (Jörgensen) 617. Reduktion der Chromisalze (Zimmermann) 617. Einw. von doppeltkohlensaurem Kalium auf Jodkalium (Richter) 617. Chromquecksilberverb. (Clarke und Stearn) 152.

Eisen.

Veränderung des Eisenoxydhydrates beim Aufbewahren (Tommasi und Pellizzari) 284. Oxydiertes Eisen vom Schiffe Spartan (Cowper) 284. 452. Reduktion von Ferrisalzen (Thorpe) 342. 465. Photochemisches Verh. des Ferrioxalats (Jodin) 452. Hydrate des Eisenoxydes (Tommasi) 771. Rosten des Eisens (Akerman) 773.

Zink.

Cohäsion wässeriger Chlorzinklösungen (Sreznevsky) 5. Schwefelsäure auf Zink (Muir und Robbs) 23. Krystallisiertes Zinksulfat (Hautefeuille) 24. Aktinium (Phipson) 152. Einflufs der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks (Kalischer) 229. Siedepunkt des Zinks (Violle) 284. Siedepunkt des Zinkes (Troost) 284. Reinigung des schwefelsauren Zinkoxyds (Prunier) 706.

Gallium.

Reaktionen der Galliumsalze (Lecoq de Boisbaudran) 5. Krystallisiertes Galliumoxychlorid (Lecoq de Boisbaudran) 284.

Mangan.

Auflösungen von Mangansuperoxyd in Salzsäure (Muir) 23. Atomgewicht des Mangans (Dewar und Scott) 153. Höhere Manganoxyde (Veley) 153. 229. Einw. von Ozon auf Mangansalze (Maquenne) 284. Basische Manganosalze (Gorgeu) 452. 617.

Kobalt.

Kobaltammoniumverbb. (Vortmann) 706. Kobaltsulfat (Vortmann) 706.

Nickel.

Einfl. der Spannung des Schwefelwasserstoffs auf Nickelsulfat (Baubigny) 453. Nickelsulfhydrat (Baubigny) 453. Einw. der Wärme auf Nickelsulfat und Schwefelwasserstoff in Lösung (Baubigny) 466. Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat in essigsaurer Lösung (Baubigny) 618. Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nickelchlorid (Baubigny) 618.

Uran.

Uran (Zimmermann) 355. 617. Uranylkaliumchromate (Wiesner) 777.

Zinn.

Desaggregation von Zinn (Markownikoff) 23. Schwefelsäure auf Zinn (Muir und Robbs) 23. Einw. von Salzlösungen auf Zinnoxydul (Ditte) 285. 342. Zinnoxydul in sauren Lösungen (Ditte) 285. 342. Reaktionen der Zinnoxydulsalze (Ditte) 343. Einw. alkalischer Sulfide auf Zinnsulfür (Ditte) 454. Dimorphismus des Zinnoxydes (Levy und Bourgeois) 454. Einw. von Ammoniumsulfhydrat auf Zinnsulfür (Ditte) 456. Salpetersaures Zinn (R. Weber) 618. Verbb. des Zinndisulfid und Zinndiselenid (Ditte) 750. Bromverbb. des Zinns (Preis und Rayman) 773.

Gold.

Gold und Silber in spanischen Schwefelkiesen 47. Einwirkung von Holzkohle auf Goldchlorid (G. König) 456. Rösten von Goldtellurverbb. (Küstel) 783.

Platin.

Neue Platinverbb. (Clarke und Mary Owens) 153. Absorption der Gase durch Platin (Berthelot) 457.

Palladium.

Chemie der Platinmetalle (Wilm) 23. Iridium 47. Gewinnung des Palladiums; (Wilm) Reinigung des Palladiums 153. Asmylditetramin (Gibbs) 229. Gießen und Formen des Iridiums (Holland) 334. Rhodiumammoniakverbb. (Jörgensen) 459. Anwendbarkeit des Palladiums zur Absorption von Wasserstoff in geschlossenen Röhren (Schirikoff) 821.

Blei.

Einw. von metallischem Blei auf Bleinitratlösungen (v. Lorenz) 154. Verhalten von Kupfer und antimonhaltigem Blei zu Schwefelsäure (Glover) 286. Zersetzung der Bleisalze durch Alkalien (Ditte) 355. Nachw. von Silber im Bleiglanz (Krutwig) 419. Bleiigsaures Silbersalz und Verb. des Silbers in Bleierzen (Krutwig) 467. Darst. von Bleisuperoxyd (Fehrmann) 706.

Silber.

Silberoxydul (Pillitz) 154. Reduktion des Bromsilbers durch das Licht (Tommasi) 343. Einw. von Jod auf Silbersalze (Birnbaum und Reinherz) 359. Abscheidung von Silber aus Legierungen (Solthien) 460. Einw. der Oxychloride des Schwefels auf Silbernitrat (Thorpe) 465.

Quecksilber.

Einw. von Hitze auf Quecksilberchlorid (Carnelly) 229. 618. Verh. von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron (Eder und Ulm) 286. Reaktionen des Quecksilberchlorids (Debray) 460. Verh. von Quecksilberjodid zu unterschwefligsauren Natron (Eder und Ulm) 460. Quecksilberoxydulchromate (P. und M. M. Richter) 706.

Kupfer.

Cuprocuprisulfit (Etard) 23. 467. Allotropisches Kupfer (Mackintosh) 59. Stabilität des Kupferoxydhydrates (Tommasi) 286. Einw. von Aluminium auf Kupferchlorid (Tommasi) 467. Umwandlung der Cuprocuprisulfite (Etard) 468. Isomerie der Cuprosulfite (Etard) 618. Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol (Klepl) 619. Einw. des Ammoniaks auf Kupferoxyd (Maumené) 619. Derivate der Cuprosulfite (Etard) 619. Ein basisches Kupfersulfat (Steinmann) 706. Darst. von Kupfersulfid (Stolba) 751. Zers. von Kupferacetat (Tommasi) 787.

Wismut.

Atomgewicht des Wismuts (Muir) 24. Halogensalze des Wismuts (Muir) 24. Cyankalium auf Wismutnitrat (Muir) 24. Salze der Wismutsäure (Meschezerskij) 778.

Kadmium.

Krystallisiertes Kadmiumsulfat (Hautefeuille, P.) 24. Atomgewicht des Kadmiums (Huntington) 68.

Molybdän.

Silicomolybdänsäure (Parmentier) 230. Phospho- und Arsenmolybdate (Gibbs) 231. 344. Einw. des Kaliumdimolybdats auf Oxyde (Parmentier) 619. Reduktion der Molybdänverbb. (Pfordten, Freiherr v. d.) 706. Molybdänsäurehydrat (Parmentier) 774.

Wolfram.

Konstitution der Silico- und Borowolframsäure (Klein) 34. Colloidale Wolframsäure (Klein) 231. Einw. der Arsensäure und Phosphorsäure auf das wolframsaure Natron (Lefort) 287. Neue Reihe von Borowolframaten (Klein) 287.

Titan.

Fällung der Titansäure (Austen und Wilber) 706.

Vanad.

Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid (Halberstadt) 707. Vanadin in Leadvilleerzen (Iles) 751.

Legierungen.

Analyse alter Münzen und Metalllegierungen (Flight) 287. 344. Hartbronze der alten Völker (Reyer) 344. Wolframbronzen (Philipp) 356. — Explosive Legierungen des Zinks mit den Platinmetallen (Sainte Claire Deville und Debray) 468.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Einw. ätzender Alkalien auf halogenierte Verbb. (Willgerodt) 49. Zusammenhang zwischen optischen und thermischen Eigenschaften der flüssigen Kohlenstoffverbb. (Brühl) 49. 202. Isomeriebestimm. der Alkohole und Säuren (Menschutkin) 154. Synthese neuer organischer Verbb. durch Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 161. 470. Schmelzpunkte organischer Verbb. (Mills) 292. Einw. von Chlor auf Sulfonverbb. und organischer Oxysulfide (Spring und Winssinger) 329. Oxydationsprod. der Kohle durch Elektrolyse (Millot) 329. Bemerkungen über chemische Publikationen (Nencki) 344. Einfluſs des Molekulargewichts der Homologen auf den Verlauf der Reaktionen (Menschutkin) 344. Nitrosokörper und Ketinbildung (Meyer, V.) 356. Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbb. (Landolt) 356. 584. Schätzung von Haftenergien der Halogene und des Natriums an organischen Resten (Wislicenus) 469. Beziehungen der Molekularvolume zur Atomverkettung (Schiff) 470. Synthese organischer Verbb. durch Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 161. 470. Gesetz der Erstarrung der Benzollösungen neutaler Substanzen (Raoult) 561. Bestimm. der Isomerie der Alkohole und Säuren (Mentschutkin) 624. Elektrolyse binärer und anderer Verbb. mittels Kohleelektroden (Bartoli und Papasogli) 753. Reaktionen und Synthesen mit Jod (Preis und Rayman) 785. Oxydation der Ketone (Wagner) 784. Helvin (Sloane) 818.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Sulfosäuren im kaukasischen Petroleum (Markownikoff) 163. Einw von Ozon auf Kohlenwasserstoffe (Maquenne) 329. Bakunaphta (Mendelejeff) 35. 786. Kaukasische Naphta (Mendelejeff) 754; (Markownikoff und Ogloblin) 754. Halogenverbb. des Acetylnes (Plimpton) 786.

Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe (Kutscheroff) 113. Tetranitroäthylenbromid (Villier) 330. Verb. des freien Wasserstoffs mit Äthylen (Berthelot) 330. β-Chlorpropylidenchlorid (Romburgh, van) 330. Einw. der Unterchlorsäure auf Hexylen (Domac) 584. Über einige Reaktionen des Äthylenbromids (Beilstein und Wiegand) 625. Propylenbromid (Beilstein und Wiegand) 625. Darst. von Propylen (Beilstein und Wiegand) 625. Trimethylen (Freund) 625. Kohlenwasserstoffe der Formel $(C_5H_8)_n$ (Tilden) 658. Oxydationsprodd. von Isodibutylen (Butlerow) 754. Derivate des Äthylenchlorbromids (James) 786. Trichlorpropan (Romburgh, van).

Tertiäres Butylbromür (Roozeboom) 49. Vinylbromid (Kutscheroff) 163.

Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums (Gustavson) 49. Dextran (Bauer) 331. Normalparaffine C_nH_{2n+2} (Krafft) 659. Siedetemperaturen der gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht nomaler Struktur (Goldstein) 755.

Struktur der Nitroprodd. der Fettreihe (Kisel) 756.

Alkohole.

Diagnose tertiärer Alkohole (Hell und Urech) 470. Spezifische Wärme und Verdampfungswärme einiger Alkohole (Djakonoff) 743. Alkoholate (Destrem) 659.

Oxymethylen aus Methylalkohol (Kablukoff) 757.

Organische Basen im käuflichen Amylalkohol (Haitinger) 624.

β-Chlorallylchlorid und Derivate (Romburgh, van) 35. α-Monochlorallylalkohol (Henry) 786.
Gegenwart ein Glykoles im Wein (Henninger) 562.
Diallyläthlcarbinol (Smirensky) 35. 164.
Hexylglycerin (Markownikoff und Kablukoff) 36. Phoron aus Glycerin (Schulze, E.) 202.
Nitrierung von Mannits (Sokoloff) 113. Trockne Destillation des Mannit im Vakuum (Fauconnier) 164.
Halogenierte und hydroxylierte organische Säuren (Erlenmeyer und Müller, L.) 202. Lactonbildung (Hjelt) 356. Siedepunkt der Lactone (Hjelt) 356.
Drei- und fünfbasische Säuren der Fettsäurereihe (Bischoff und Emmert) 470. Einw. von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten (Bredt) 787.
Zers. ameisensaurer Salze (Riban) 49. Zers. der metallischen Formiate (Riban) 129. Bildung von Ameisensäure aus Oxalsäure (Lorin) 164. Basisch essigsaures Magnesium (Kubel) 356.
Zers. mehrerer metallischer Acetate bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165. Einw. von Cyankalium auf trichloressigsaures Kalium (Bourgoin) 202. Bromdichloressigsäure und Chlordibromessigsäure (Neumeister) 356. Einw. von Bromwasserstoff und Brom auf Diallylessigsäure (Hjelt) 356. Berichtigung über Diamidobernsteinsäure (Ljubavin) 757.
Chlortribrompropionsäure (Mabery und Weber) 659.
Überführung des Butyllactons in normale Buttersäure (Saytzeff) 113. Nitrosobuttersäure (Wleügel) 356. Krystallwassergehalt und Löslichkeitskurve des buttersauren Calciums (Hecht) 584.
Normale α-Amidovalerionsäure (Juslin) 166.
Caprolacton (Hjelt) 356.
Capronsäure im Harzöl (Kelbe und Warth) 331.
Neue Fettsäure in der Frucht des kalifornischen Lorbeerbaums (Stillmann und O'Neill) 659.
Nachweis von Kaliumchlorat in Vergiftungsfällen (Brouardel und L'Hôte) 73. Vegetabilisches Fett (Reinitzer) 626. Bienenwachs (Zatzek) 626.
Neue Bildungsweise der α-Nitropropinsäure und die Wirkungsweise des Hydroxylamins (Meyer und Janny) 626.
Ätherschwefligsäuren und organische Disulfide (Spring und Legros) 757. Isomere Körper der Formel $C_4H_{10}SO_4$ (Stempnewsky) 757.
Relationen zwischen der Dibromakrylsäure und Tribrompropionsäure (Hill und Andrews 626. Krystallform der α-Dichlorakrylsäure (Melville) 626. Dibromjodakrylsäure und Chlorbromjodakrylsäure (Mabery und Lloyd) 626. Dibromakrylsäure (Hill) 627.
Bromadditionprodd. der Crotonsäuren und der Metakrylsäure (Kolbe) 463. Crotakonsäure (Wasowisz) 787.
Halogensubstituierte Crotonsäuren. Zers. durch Alkalien (Friedrich) 202.
Ätherisches Öl von Pinus Pumilio (Atterberg) 50.
Darst. von Milchsäure (Kiliani) 202. 356. 470. γ-Diäthlbutyrolacton (Emmert und Friedrich) 757.
Prod. der Reduktion von Chlorsuccinyl und über γ-Oxybuttersäure (Saytzeff) 36. Prod. der Reduktion von Succinylchlorid (Saytzeff) 166. γ-Oxybuttersäure (Frühling) 627.
Acetessigsäuren (Ceresole) 757.
Unterjodigsaures Calcium (Lunge und Schoch) 757.
Darst. von Oxalsäure aus Paraffinöl (Galletly und Thomson) 50. Synthetische Oxalsäure (Merz und Weith) 627.
Struktur des Glyoxalins (Ljubavin) 757.
Dimethylmalonsäure (Thorne) 36. 166. Einw. von Wasser auf Isodibromcapronsäure (Hjelt) 356. Chlormalonsäure und deren Derivate (Conrad und Guthzeit) 356. Dilactone (Hjelt) 356. Oxypropylmalonsäure und dessen Lacton (Hjelt) 356. Einw. von Brom auf Allylmalonsäure (Hjelt) 356.
Darst. der Bernsteinsäure (König) 203. Einw. von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure und über Bernsteinsäureanhydride (Anschütz und Bennert) 356. Propyl- und Isopropylbernsteinsäure (Waltz) 356. Isodibrombernsteinsäure (Beilstein und Wiegand) 627. Zur Kenntnis der Dibrombernsteinsäure aus der Diamidobernsteinsäure (Ad. Claus) 757.
Suberon (Dale und Schorlemmer) 37. 166. (Spiegel) 37. 166. Bromsubstitutionsprodukte der Korksäure (Gantter und Hell) 203. Sebacyl- und Korksäure aus rohen Fettsäuren Cahours und Demarçay) 292.
Glutaminsäure und Pyrrol (Haitinger) 471.
Maleïn- und Fumarsäure (Perkin) 37. 51. 168. Überführung der Fumarsäure in Maleïnsäure (Pictet) 51. Geometrische Formeln der Maleïn- und Fumarsäure (Le Bel) 332. Einw. von Acetylchlorid auf Fumarsäure (Perkin) 333. 356. 472.
Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure (Anschütz) 203. Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure (Strecker) 659.
Natriumglycerot (Loebisch und Looss) 166.
Verhalt. des thioschwefelsauren Natrons gegen Brenztraubensäure (Böttinger) 356.
Optisches Drehungsvermögen der Äpfelsäure und ihrer Salze (Thomsen) 331. α-Oxyglutarsäure in Melasse (E. v. Lippmann) 472. α-Oxyglutarsäure in der Melasse (O. v. Lippmann) 472.
Terebinsäure (Roser) 362.
Cyanmalonsäureäther (Haller) 584.

Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure (Lidoff) 37. Rechtsweinsäure und Linksäpfelsäure (Anschütz) 203. Trockne Destillationsprodukte der Weinsäure (Liebermann) 356. Löslichkeitskurven der versch. Weinsäurevarietäten in Wasser (Leidie) 591. Löslichkeitskurven von Weinsäurevarietäten (Leidie) 591.

Krystalle der Citronensäure (Cloëz) 167. Ammoniakalische Citrate (Landrin) 293.

Verh. von Glukonsäure zu alkalischer Kupferlösung (Kiliani) 51. Isomere Glykonsäure (Herzfeld) 787.

Verh. von Lactonsäure zu alkalischer Kupferlösung (Kiliani) 51.

Verh. von Zuckersäure zu alkalischer Kupferlösung (Kiliani) 51.

Verh. von Schleimsäure zu alkalischer Kupferlösung (Kiliani) 51. Derivate und Zersetzungsprod. der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure (Klinkhardt) 167. Einw. von salpetrigsaurem Kali auf Mucobromsäure (Hill und Sapper) 757. Analyse von versch. Weinen (Stutzer).

Einw. von nascierendem Wasserstoff auf das Pyrrol (Ciamician und Dennstedt) 757.

Furfurol (E. Fischer) 203.

Äther.

Ätherifikation der Oxysäuren (Menschutkin) 203. Geschwindigkeit der Verseifung des Essigsäureäthyläthers (Warder) 203. Einw. der Halogenwasserstoffe auf die Äther (Sapper) 203. Reaktionswert der Komponenten der Alkohole und Säuren (Menschutkin) 344. Einfl. der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Esterbildung (Menschutkin) 788. Versuch der Bestimmung des chemischen Wertes der Säurekomponenten (Menschutkin) 792. Esterbildung (Menschutkin) 794.

Alkylfluorid (Young) 113. Symmetrischer Dichloräther (Hanriot) 293. Dissociation des Trichlorsulfomethylchlorides (Nölting) 473. Addition von unterchloriger Säure zu Monochlorallylchlorid (Henry) 474. Verh. der Thiacetsäure gegen Schwefelcyanäthyl (Chanlaroff) 758.

Citracon- und Mesaconsäureäther (Perkin) 37. 51. 168. Ätherifizierung mehrbasischer Säuren (Menschutkin) 51. 82. 204. Nitrosoacetessigäther (Wleügel) 356. Cyan- und Cyanursäureäther (Ponomareff) 356. Mehrbasische Säuren der Fettreihe aus Malonsäureester (Bischoff) 475. Benzylchlormalonsäureester (Bischoff und Emmert) 475. Äther der Rechtsweinsäure (Pictet) 586. Zersetzg. des tertiären Amylacetats durch Wärme (Menschutkin) 758.

Succinylobernsteinsäurediäthylester (Herrmann) 293. Propylderivate und Zersetzungsprodukte des Acetessigesters (Burton) 344 und 627. Einw. von roter Salpetersäure auf Acetessigäther und Monochloracetessigäther (Pröpper) 475. Acetylcyanessigäther und einige Metallderivate (Haller und Held) 586. Acetessigester (Duisburg) 586. 627. Zersetzungsprodukte des Nitroacetessigäthers (Steiner) 660. Halogensubstituierte Acetessigester (Conrad) 759. Synthesen mittels Malonsäureester (Conrad, Bischoff und Guthzeit) 759. Umlagerung von Brom an Acetessigester (Lippmann) 759. Acetylentetracarbonsäurediäthylester (Conrad und Bischoff) 760. Äthenyltricarbonsäureester (Bischoff) 760. Dicarbontetracarbonsäureester (Conrad und Guthzeit) 760. Isallylentetracarbonsäureester (Bischoff) 760. Methenyltricarbonsäureester und Acetmalonsäureester (Conrad und Guthzeit) 760. Monochloräthenyltricarbonsäureester (Bischoff) 760. Propyl- und Isopropyläthenyltricarbonsäureester (Waltz) 760. Propenyltricarbonsäureester (Bischoff) 760.

Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Propylenchlorjodid und Isopropylchlorid (Silva) 6.

Salpetersäureäther des Milchzuckers (Ge) 707.

Aldehyde.

Einw. von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde (Garzarolli-Thurnlackh) 7. 587. Neue Verbb. der Aldehyde mit dem Phosphoniumjodid (Girard, J. de) 168.

Einw. von Cyanammonium auf Aldehyde (Ljubavin) 38. Einw. von Salpetersäure auf Aldehyde (Ljubavin) 39. Einw. von Zinkalkyle auf Aldehyde (Wagner) 51. Einw. von Zinkmethyl auf Chloral (Rizza) 169. 795. Einw. von Zinkäthyl auf Butylchlorat (v. Garzarolli-Thurnlackh) 203. Normalbutylaldehydammoniak und Normalamidvaleriansäure (Lipp) 295. Metaldehyd (Hanriot und Oeconomidès) 295. $COCl_2$-Bildung in Chloroform (Regnauld und Roux) 345. Bromchloral, Bromochloroform und Chlorobromoform (Jacobsen und Neumeister) 356. Einw. von Schwefelsäure auf das Thialdin (Eriksson) 627. Neue Derivate des Isobutyraldehyd (Fossek) 628. Monochloraldehyd (Natterer) 628. Einwirkungsprod. von Ammoniak auf Propionaldehyd (Waage) 628. Formaldehyd oder Oxymethylen (Tollens) 660. Überführung des Acetonchloroforms in die Oxyisobuttersäure (Willgerodt) 796. Nebenprodukte bei der Darst. des Acetonchloroforms (Willgerodt) 796.

Einw. von Cyanammonium auf Glyoxal (Ljubavin) 796.

Ketone.

Stickstoffhaltige, von Ketonen derivierende Säuren (G. Chancel) 295.

Kondensation des Acetons II und III, Mitth. (Pinner) 356. Nitrosoaceton und Ketin (Treadwell und Steiger) 356. Einw. von Hydroxylamin auf Aceton (Meyer, V. und Janny) 475. Nitrosoaceton und Acetessigsäure 475. Stickstoffhaltige Aceton-

derivate (Meyer, V. und Janny) 475. Einw. von wasserfreiem Chloralaminium auf Aceton (Louise) 760.

Metallorganische.

Metallverbb. zweiwertiger Kohlenwasserstoffe (Sakurai) 51. 629. Aluminiumalkoholate (Gladstone und Tribe) 52. 169.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Alkine (Ladenburg) 53. 475. Valeridin (Ljubavin) 331. Oxaline und Glyoxaline (Wallach, O.) 356. Darst. von Äthylendiamin (Kraut, Rhoussopoulos und Meyer, F.) 475. Aminbasen sekundärer Alkohole (Jahn) 475. Glykoline und Glykoleine (Roth) 476. Krystallographische Untersuchung der Salze organischer Ammoniakderivate (Hjortdahl) 476. Zersetzung collagener Stoffe (Fischer, M.) 796.

Einw. des Broms auf Amide (Hofmann) 219. 357. Darst. von Amiden einbasischer Säuren (Hofmann) 357. Wirkung des Chlors auf Amide (Steiner) 660. Umwandlung der Amide in Amine (Baubigny) 760. Einw. von Phosphorpentachlorid auf Säureamide (Wallach) 761.

Chinolin aus Cinchonin (de Koninck, O.) 297. Basen aus den Additionsprod. von Chinolin und Halogenalkylen (La Coste) 357. Nitrite CnH_2n+1CN der höheren Fettsäuren (Krafft und Stauffer) 660.

Chinolin (Bedall und Fischer) 52. Bildung der Basen der Chinolinreihe (de Koninck, O.) 169. Weinsaures und salicylsaures Chinolin (Friese) 219. Alkylchinoline gegen Silberoxyd (La Coste) 219. Dem Chinolin homologe Base (Doebner und Miller, v.) 219. Nicotinsäure aus Syridin (Fischer, O.) 219. Pyridin- und Chinolinbasen (Würtz) 297. Tetrabromchinolin und Dijodchinolin (Claus und Istet) 357. α-Oxychinolin (Bedall, M. und O. Fischer) 357. Chinolinderivate (Skraup) 357. Halogenderivate des Chinolins (La Coste) 357. Betaïn des Pyridins (Gerichten, E. v.) 476. Überführung des Pyrrols in Pyridin (Ciamician und Dennstedt 476. Einw. von Äthylenchlorhydrin auf die Pyridinbasen und das Chinolin (Würtz) 588. Chinolin und Lutidin (Pictet) 630. Pyridinbasen aus Brucin (Korninck, O. de) 630. Symthetische Versuche in der Chinolinreihe (Skraup) 631. β-Lutidin (Greville und Williams).

Pyrocinchonsäure (Roser) 476. Berichtigung, Cinchomeronsäure betreffend (Skraup) 631.

Bildungsweise von Trimethylsulfinjodür (Klinger) 357.

Kohlehydrate.

α- und β-Amylan (O'Sullivan) 53. 170. Verbb. von Kohlehydraten mit Alkalien (Pfeiffer und Tollens) 170. Vork. des Glykogens bei wirbellosen Tieren (Bizio) 476. Kohlehydrat aus dem Kohlenstoff des Gufseisens (Zabudsky) 482. Kohlehydrate des Fucus amylaceus (Greenish) 482. Invertin, Wirkung dess. (Mayer) 484.

Komentarzusammensetzung der Stärke (Salomon) 482.

Ulminverbindungen (F. Sestini) 8. Zucker der Eichenrindengerbsäure (Boettinger) 54. Saccharin (Kiliani) 357. 484. Saccharin (Cuisinier) 482. Saccharin (Scheibler) 484. Glykogen (Külz) 485. Oxydation des Rohrzuckers (Heyer) 485. Nitrierung von Milchzucker (Sokoloff) 170. Inversion des Zuckers durch Kohlensäure (Maumené) 170. Krystallisierter wasserfreier Traubenzucker (Behr) 298. 485. Darst. des Traubenzuckers (Worm Müller) 631. Einw. von Kupferoxydhydrat auf Zuckerarten (Habermann und König) 631. Darst. des Traubenzuckers und seine Titrierung (Otto) 632. Wasserfreier Traubenzucker aus wässeriger Lösung (O. Hesse) 796.

Arabisches Gummi (Kiliani) 219. Galaktin (Müntz) 298. 485. Galaktin (Scheibler) 485.

Kämpferid (Jahns) 54. Maltose (Meisl) 170. Maltose (Herzfeld) 761. Gentianose (A. Meyer) 219.

Hydrocellulose und Derivate (A. Girard) 54. 171. Chemische Untersuchungen der Pflanzengewebe (Frémy und Urbain) 72. 243. Chemie der Bastfaser (Gross und Bevan) 172. 298. Nitrocellulose (Vieille) 632.

Cyanderivate.

Cyansäure (Mulder) 219.

Quantitative Umsetzung der Persulfocyansäure mit Cankalium (Steiner) 660.

Darst. der Senföle (Hofmann) 357. Senfölglykolid (P. J. Meyer) 357.

Einige Verbb. aus der Gruppe der Kreatinine (Duvillier) 633.

Knallquecksilber (Carstanjen und Ehrenberg) 345.

Kohlensäurederivate.

Constitution der Thiocarbaminsäurederivate und Nomenklatur der Kohlensäurederivate (Bernthsen) 140. 158. Normale Dithiurethane (Bernthsen und Friese) 357.

Synthese des Harnstoffs (Herroun) 68. Apparate zur Synthese von Harnstoff (Herroun) 99. Neue Derivate des Sulfoharnstoffs (Nencki und Sieber) 219. Umwandlung des Kohlenstoffoxysulfids in Harnstoff und Schwefelharnstoff (Berthelot) 333. Cyanamid aus Harnstoff (Fenton) 333. 485. Thiurethane (Will) 485. Akroleïnharnstoff (Leeds) 485. Harnstoff aus Ammoniak und Kohlensäure (Mixter) 633. Akroleïnharnstoff (H. Schiff) 633.

Äthylierte Sulfoharnstoffe (Grodzki) 220. Synthese der Sulthydantoine mittels Thioglykolsäure (Andreasch) 220. 361.

Dimethylbarbitursäure (Thorne) 36. 166. Gemischte Alloxantine (Andreasch) 634.

Dimethylglyoxylharnstoff (Andreasch) 635. Cyamidoamalinsäure (Andreasch) 635.

Reihe der aromatischen Körper.

Allgemeines.

Benzoylverbindungen (Doebner) 171. Alkyldisulfoxyde (R. Otto) 220. Nomenklatur komplizierter Azoverbb. (Heumann) 357. Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls (Roser) 485. Beschützung der Gruppe, welche zwei Kohlenstoffatome enthält (Remsen und Noyes) 660.

Kohlenwasserstoffe.

Zersetzende Wirkung des Chloraluminiums auf Kohlenwasserstoffe (Friedel und Crafts) 163. Chloraluminiumreaktion (v. Dumreicher) 220. Einw. von Phosgen auf Diazoamidokörper (A. Sarauw) 220. Verdrängung der Sulfogruppe durch Brom (W. Kelbe) 220. Synthese von Kohlenwasserstoffen (H. Goldschmidt) 357. 636.
Methylierung des Benzols (O. Jacobsen) 69. Einw. von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzol (Rennie) 70. 172. Einw. von Natrium auf Benzol (Schützenberger) 172. Tetrabrombenzol (R. Meyer) 220. Benzol, Dipropargyl und Acetylen. Konstitution des Benzols (Thomsen) 332. Prismenformel des Benzols (Dutt) 332. Benzolformel (Wroblewsky) 357. Darst. von Azoxybenzol (Klinger) 357. o-Dinitroverbb. (Laubenheimer) 357. Sulfobenzol (Klinger) 357. Einw. von Dichloräther auf Benzol (Waas) 486. Derivate des α-Dinitrochlorbenzols (Leymann) 486. Azodisulfobenzolsäuren (Limpricht) 486. Sulfosäuren des Oxyazobenzols (Limpricht) 486. Einw. von Isobutylchlorid auf Benzol (Gossin) 662. Konstitution des Benzols und Naphtalins (Claus) 662. Wroblewsky's Bemerkung zur Benzolformel (Warder) 662. Einw. von Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate des Benzols (O. v. Dumreicher) 761. Zur Benzolformel (Meyer) 761. Über Benzolformeln (Ladenburg) 761.
Verb. von Benzol mit Antimontrichlorid (Smith und Davy) 702. Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol (Wallach und Kiepenhauer) 70. Einw. von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzol (Graebe und Mann) 662. Azoxybenzol (Molcanowsky) 761. Krystallform des Azobenzols (Alexejeff) 761. Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure (Janovsky) 662. Sulfosäure des Azobenzols (Janovsky) 662.
Einw. von Kupfer auf Benzotrichlorid (Hanhart) 357. Einw. von Chloraluminium auf ein Gemenge von Toluol und Benzylchlorid (Friedel) 662.
Verb. des Nitrometaxylols zu oxydierenden Substanzen (Remsen und Kuhara) 346. Oxydation des symmetrischen Nitroxylols (Wroblewsky) 357. Derivate der drei isomeren Xylole (Radziszewski und Wispek) 662.
Amidoäthylbenzol und Äthyl-o-Amidotoluol (Benz) 662.
Bildung von Mesitylenoxyd und von Aldehyd (Beilstein und Wiegand) 169. Isodurol, Isodurylsäuren und das dritte Trimethylbenzol (Jacobsen) 762.
m-Isocymol (W. Kelbe) 8. Darst. des Cymols (Naudin) 334.
Tholandijodid (E. Fischer) 220. Amidoamylbenzol (Calm) 662.
Darst. des Triphenylmethans (Friedel und Crafts) 174. Benzylphenol und Derivate (Rennie) 298. 486.

Phenole.

Überführung der Phenole in Diphenole (Dianin) 762.
Synthese der homologen Phenole (Liebmann) 220. Farbstoff aus Phenolen (Brunner) 220. Verbb. der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen (Nencki) 486. Oxydation der Phenole (Dianin) 796.
Darst. von Phenol aus Benzol (Kingzett) 9. Darst. von Phenolhydrat (Alexejeff) 486. Rotwerden der Carbolsäure (Sicha) 486. Verb. des Schwefligsäureanhydrids mit Phenol (Lothar Meyer und Hölzer) 662. Lose Verb. von Phenol mit Kohlensäure (Klepl) 662. Lose Verb. von Phenol mit Kohlensäure (Kolbe) 663. Einw. von alkalischen Hypochloriten auf Phenol (Chandelon) 763.
Diazophenole (Boehmer) 172.
Diformin des Glycerins (van Romburgh) 37. Nitro-m-Kresole (Orth) 486. Nitroderivate der Kresole (Nölting und E. von Salis) 764.
Verbb. von Diazokörpern mit der Alphathymolsulfosäure (Stebbins jun.) 70. 220. Neue Salze der Alphathymolsulfonsäure (Stebbins jun.) 70. Synthese von Thymol aus Cuminolin (Widmann) 220.
Benzylphenol und Derivate (Rennie) 70. 172. Über das Kreosot aus Buchenholzteer (Hartmann und Hauers) 663. Isobutyl- und Amylphenol (Liebmann) 764.
Einw. von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone (Schulz) 357.
Chlor- und Bromderivate des Chinons (Levy und Schultz) 172. Einw. von Ammoniak und Aminbasen auf gechlorte Chinone (v. Knapp und Schultz) 172.
Nitroprodukte aus der Reihe des Brenzkatechins (Weselsky und Benedikt) 663.
Dibromhydrochinon (E. Sarauw) 70. Diisobutylhydrochinon und Derivate (Schubert) 663. Verbb. des Benzo- und Toluhydrochinons mit Aminen (Hebebrand) 764.
Neue Bildung des Resocyanins (Schmid) 299. Resorcinfarbstoffe (Damm und Schreiner) 357.
Neues Isomeres des Orcins (Knecht) 357. Lutorcin, ein Isomeres des Orcins (Vogt und Henninger) 357. Einw. von schmelzendem Ätznatron auf Orcin und Gallus-

säure (Barth und Schreder) 664. Orcin (Nevile und Winther) 796.
Mesorcin (Knecht) 664. Kondensationen von Ketonen mit Aldehyden (Claisen und Claparède) 71.
Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol Weyl und Goth) 70. Oxydation von Pyrogallussäure (de Clermont und Chautard) 358. 486. Purpurogallin (Clermont und Chautard) 486. Verbb. des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin (Etti) 664.
Absorption von Sauerstoff durch Phloroglucin (Weyl und Goth) 70.
α-, β-, γ-Isomeren des Pyrokressols (Schwarz) 764.

Alkohole.

Darst. und Eigenschaften des Benzylalkohols (R. Meyer) 71. Substituierte Benzylverbb. (Jackson und Lowery) 221. Substituierte Benzylverbb. (Jackson) 222. Substituierte Benzylverbb. (Jackson und White) 715. Dinitrobenzylalkohol (Orth) 487.

Äther.

Entstehungsverhältnisse aromatischer Äther (v. Niederhäusern) 487.
Einw. einatomiger Alkohole und Kaliumhyderoxyd auf p-Nitrochlorbenzol (Willgerodt) 71. 359.
Dibrom- und Tribrom-o-Amidophenetol (Möhlau und Oehmichen) 115.
Kondensationsprodd. aus Phenolen und Essigsäure und Darst. der Säureäther der Phenole (Rasinski) 665. Über Resocyanin und die Einw. von Acetessigäther auf Phenole (Wittenberg) 665.
Orthojodbenzylbromid und Derivate (Mabery und Robinson) 665. Einw. von Kaliumcarbonat auf Benzylchloride, Chlorobenzol (Meunier) 796.
Amidokresyläther (Kayser) 487. Benzyl-m-Kresyläther (Orth) 487. Nitrierte Kresyläther (Kayser) 487.
Resorcinoxaleïn (A. Claus) 71. Verbb. der Phtalsäure mit den Phenolen (Baeyer) 677. Resorcintartreïn (Fraude) 71.

Aldehyde.

Einw. von Aceton auf Furfurol und auf Benzaldehyd (Claisen) 71.
o-Nitrobenzaldehyd (Friedländer und Henriques) 220. Konstitution des Amarins und Lophins (Japp und Robinson) 487. 677. Konstitution des Lophins und verwandter Verbb. (Radziszewsky) 677. Darst. von p-Nitrobenzaldehyd (Baeyer) 735. Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds (Friedländer und Henriques) 797. o-Amidobenzaldehyd (Gabriel) 797. Metoxybenzaldehyd und Derivate (Tiemann und Ludwig) 797. Einw. von Acetylchlorid auf Benzaldehyd (Paal) 797.
Abkömmlinge des Salicylaldehyds (Voswinkel) 797.

Säuren.

Alkylensubstituierte Amidosäuren (H. Schiff) 9. Aldehydodisulfite von Aminsäuren und von Aminen (H. Schiff) 39. Hydroxylierung durch direkte Oxydation (R. Meyer und Boner) 71. Mesitylenphtaloylsäure (Gresly und Meyer) 359. Säuren aus Xylolen und Phtalsäureanhydrid (F. Meyer) 359. Kondensationsprodd. zweibasischer Fettsäuren (v. Pechmann) 359. Bildung von Säurechloriden mit Chlorsulfosäure (Heumann und Köchlin) 488. Synthese von Säuren, Ketonen, Aldehyden und Glykolen der aromatischen Reihe (Burcker) 677. Einw. des Chlorcyans auf Amidosäuren (Traube) 797.
Benzoylbromid (Claisen) 71.
m-Toluylsäure und Derivate (O. Jacobsen) 71.
Darst. von p-Nitrophenylessigsäure (Gabriel) 71. Phenylessigsäure (Gabriel) 359. α-Anilidoisobuttersäure, ihr Amid und Nitril (Tiemann) 797. Nitrile der α-Anilido- und α-p-Toluido- und α-o-Toluidopropionsäure (Tiemann und Stephan) 797. Phenylanilidoessigsäure, ihr Amid und Nitril (Tiemann und Piest) 797. Phenylessigsäure (Gabriel) 797.
Phenyl- α-Amidopropionsäure (Phenylalanin) (Erlenmeyer und Lipp) 677.
Künstliches Tyrosin (Erlenmeyer und Lipp) 677.
Synthese der p-Propylbenzoësäure (Meyer und Müller) 359.
Azocuminsäure (Alexejeff und Kiesel) 797. Diamidocuminsäure (Lippmann) 797. Constitution der Cuminsäure (Meyer, R. und E. Müller) 359. Synthese der Cuminsäure (Meyer, R. und E. Müller) 797.
Oxybenzoësäure und Anissäure bei trockener Destillation (Goldschmidt und Herzig) 359.
Quecksilbersalicylat (Lejoux und Grandval) 575. Lösung der Salicylsäure mit Wasser (Alexejeff) 677. Dihydroxybenzoësäure (Miller) 797.
Zwei Anhydride der p-Oxybenzoësäure (Klepl) 677.
Oxytoluylsäuren (O. Jacobsen) 71. Derivate der p-Oxy-m-Toluylsäure (Mahon) 678.
Verh. der o-Nitrooxyphenylessigsäure gegen Reaktionsmittel (Thate) 360.
Darst. rechtsdrehender Mandelsäure aus inaktiver Mandelsäure (Lewkowitsch) 678.
Opiansäure (Prinz) 116. Einw. von Schwefelsäure auf Protocatechusäure (Nölding und Bourcart) 488.
Abkömmlinge des Umbelliferons (Posen) 220.
Löslichkeit von gallussaurem Aluminium in Wasser (Lidoff) 788.
Fällung der Gerbsäure durch Kupfer (Darton) 299.
Diphtalyl (Graebe und Schmalzigang) 678.
Derivate der Isophtalsäure (Baeyer) 678.
Oxyphtalsäuren (O. Jacobsen) 71.

Metallorganische.

Aluminiumalkoholate (Gladstone und Tribe)

52. 169. Phenylborchlorid und Derivate (Michaelis und Becker) 220.
Anhydroverbindungen (Hübner) 299.

Amine, Amide, Imide, Nitrile, Phosphine.

Darst. von Aminen aus Phenolen und Alkoholen (Merz und Weith) 71. Kondensationsprodd. aromatischer, tertiärer Basen (O. Fischer) 71. 361. Verb. von Benzotrichlorid mit aromatischen Basen (Doebner) 220. Gesetzmäfsigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine (Langer) 361. 489.
Diphenylaminakroleïn (Leeds) 489.
Butylierung des Anidins (A. Studer) 220. Bildung des Diphenylins und über Diorthodiamidodiphenyl (Strasser und Schultz) 221. Mesidin (Eisenberg) 361. Einw. von Salpetersäure auf Tribromanilin (Losanitsch) 361. Diphenylamin und p-Ditolylamin (E. Lellmann) 361. Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin (Claus und Schaare) 489. Symmetrisches Nitrotoluidin (Becker) 489.
Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin (A. Claus) 71. 361. Einw. von Phenylsenföl auf Nitroanilin (Losanitsch) 72. Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin (Wallach) 72. Synthese der Homologen des Anilins (Claus) 361. Dibenzoylanilin und dessen Isomere (Higgin) 365.
Derivate des Rosanilins (Nölting) 489. Bedingungen der Bildung der Rosaniline (Rosenstiehl und Gerber) 679. Derivate des Orthoanisidins (Herold) 679. m-Toluidin und Derivate (Ehrlich) 707.
Derivate des m-Phenylendiamins und o-p-Toluylendiamins (Ruhemann) 72. Oxypropyltoluidin (Morley) 221. Hydramid der Fettreihe (Triisobutylidendiamin (Lipp) 301.
Einw. von Chloressigsäureäther auf das Phenylendiamin (Zimmermann) 361. Einw. von Aminen auf Chinone. IV. und V. Mitteilung (Zincke) 361. Einw. von Aminen auf Dichlornaphtochinon (Plagemann) 361. Benzylen-o-Toluidin und das Methylphenanthridin (Étard) 798.
Geschichte der Azofarbstoffe (Wallach) 221. Rosaniline (Rosenstiehl) 221. Homologe und isomere Rosaniline (Rosenstiehl und Gerber) 490. Bestandteile des Korallins (Zulkowsky) 679. Neue Farbstoffe (v. Hoermann) 679. Neue Klasse von Farbstoffen (Fischer und Rudolph) 679.
Bildung von Methenyldiphenylamidin (A. Lellmann) 361. Neue Klasse von Amidinen (E. Lellmann) 361.
Dimethylsulfaminsäure (Behrend) 679. Azyline (Lippmann und Fleissner) 679. 707. Einw. von Cyan auf Pikraminsäure (P. Griess) 361.
Piperylhydrazin (Knorr) 361. Hydrazinverbb. (E. Fischer) 680.
Basenbildung aus Säureamiden (O. Wallach) 361. Diazoverbb. (Griess) 707.
Benzoylderivate der Xylolsulfamide (Mahon) 680. Oxydation von m-Toluolsulfamid (Palmer) 681. Substituierte Sulfamide und Amidosulfurylchloride (Behrend) 683.
Einw. der Hitze auf Thioformanilid (Nicol) 221. Bildung und Zers. des Acetanilids (Menschutkin) 683. Bildung und Zers. des Acetanilids (L. Meyer) 707.
Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen (Schmidt und Andresen) 117. Konstitution der Azimidoverbb. (Griess) 707.
Einw. von Phosgen auf Diazoamidokörper (A. Sarauw) 72. Molekulare Umlagerung einiger Hydrazoverbb. (G. Schultz) 684.
Verhalten von Dimethylphenylphosphin gegen Äthylenbromid (Gleichmann) 221. Darst. von aromatischen Phosphorsäureäthern (Weber und Heim) 361. Di- und Triphenylphosphin (Michaelis und Gleichmann) 361. Homologe des Phosphonylchlorids (Michaelis und Paneck) 471. Aromatische Isophosphine (Michaelis und Gleichmann) 708. Darst. von Triphenylphosphin (Michaelis und Reese) 708. Phosphine (Czimatis) 708. Trimethylphosphorbenzbetain (Michaelis und Czimatis) 708.
Arsenobenzol, Arsenonaphtalin und Phenylkakodyl (Michaelis und Schulte) 708. Phenylarsensulfide (Schulte) 708.

Cyanderivate.

Verb. von Phenylsenföl mit Säureamiden (Bamberger) 72. Einw. von Guanidin auf Phenylsenföl (Bamberger) 118.

Kohlensäurederivate.

Verbb. aus Sulfocarbanilid und Jodalkylen (Will) 361. Einw. von Jodalkylen auf Ditolylthioharnstoffe (Will und Bielschowski) 491. Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfuräthan) (Bamberger) 708. Phenylenthioharnstoffe (Lellmann) 708. Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Säuren (Mainzer) 708. Tetraphenylthioharnstoff (Bernthsen) 708. Tetraphenylthioharnstoff (Bernthsen und Friese) 708. m-Uramidobenzoësäure und Harnstoffdibenzoësäure (Traube) 708. Harnstoff- und Thioharnstoffderivate der Phtalsäure (Piutti) 801.
Carbostyril (Friedländer und Ostermeier) 361. Derivate des Styrols (Bernthsen und Bender) 708.
Konstit. des Eugenols (Tiemann und Kraaz) 708.
Bildung von p-Amidstyrol und Paracumarsäure (Bender) 119. Nitrierung von p-Nitrozimmtsäure (Friedländer) 119. Verh. der Bromzimmtsäuren gegen Schwefelsäure (Leuckart) 221. Monochlorzimmtsäure (Jutz) 361. Sulfozimtsäure (Palmer) 708. Zersetzung von Phenyltribrompropionsäure

durch Wasser (Kinnicutt) 708. Konstit. der Halogenzimmtsäuren (Plöchl) 710. Zimmtsäurederivate (Erlenmeyer) 710.
Hydrozimmtsäure (Gabriel u. Steudemann) 361.
Neue Bildungsweise der Cinamylameisensäure (Claisen und Claparède) 119. Derivate der p- und -Nitrozimmtsäure (C. L. Müller) 491. Hydrozimmtsäure u. Zimmtsäure (Gabriel) 801.
Abkömmlinge der Homoferulasäure (Tiemann und Kraaz) 710.

Phenylenacetylengruppe.

Synthesen durch Phenylacetylen (Baeyer u. Landsberg) 221.
o-Amidophenylpropiolsäure und Derivate (Baeyer und Bloem) 710.

Diphenylgruppe.

Aromatische Derivate des Methans (Meldola) 301. 497.
Metanitrodiphenylmethan (Becker) 710.
Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns (M. Wallach) 361.
Derivate der Dinitrophenylessigsäure (Gabriel und R. Meyer) 119.
Bildung d. Benzhydrylpropionsäure (Burcker) 222.
Diphenylfumar- und Diphenylmaleïnsäure (Rügheimer) 710.
α-Ditolylpropionsäure (Haiss) 710.

Ketone.

Euxanthon (Graebe und Ebrard) 710. Homologe des Desoxybenzoins und Benzophenons (Söllscher) 710.
Tolylmethylketon (Michaelis) 221. Darst. von Phenylpropylketon (Burcker) 222. Darst. der drei isomeren Nitroacetophenone (Gevekoht) 710.

Indigogruppe.

Verbb. der Indigogruppe (Baeyer) 221. 362.
Körper der Indigogruppe (Ljubavin) 222.
Isatin (Baeyer und Oekonomides) 710.

Terpene und Campher.

Destillationsprod. des Kolophonium (Renard) 301. 725.
Terpin (Walitzky) 257.
Campher-Aldehydverbb. (Cazeneuve) 177. Chlorirung des Campfers (Cazeneuve) 302. Camphourethan (Haller) 362. Physikalische Eigenschaften des Dichlorcamphers (Cazeneuve und Didelot) 364 Isomeres des Dichlorcamphers (Cazeneuve) 497. Neuer Monochlorcampher (Cazeneuve) 498. Zwei isomere Dibromcampher aus Monobromcampher (Kachler und Spitzer) 498. Krystallformen des Dibromcampfers (Ritter v. Zepharovich) 499. Bromhaltige Campherderivate (Swarts) 710. Geschichte der Isomerie der Dibromcampher (Swarts) 710. Einw. von Jod auf Campher bei 250° (Rayman) 801. Einw. von Salpetersäure auf Oxycampher aus β-Dibromcampher (Kachler und Spitzer) 802.
Kohlensäureäther des Borneols (Haller) 177.
Einw. des Cyans auf Natriummenthol (Arth) 363.

Naphtalingruppe.

Phenylnaphtalin (Smith und Takamatsu) 40. 178. Dimethylnaphtalin (Emmert und Reingruber) 499. Substitutionsgesetz in der Naphtalinreihe (Armstrong und Graham) 119. 178.
Derivate des δ- und ε-Dichlornaphtalins (Alen) 9. Dichlornaphtalin und Chlornaphtol aus β-Naphtolsulfonsäure (Claus und Dehne) 363. Einw. von Jod auf Naphtalin (Bleunard und Vrau) 364. Naphtalinreihe (Graeff) 499. Einw. von Chloroform auf Naphtalin (König und Berger) 711. Oxydation des Pentachlornaphtalin (Claus und Spruck) 711. α- und ι-Dichlornaphtaline (Widmann) 802. Verb. von Naphtalin mit Antimontrichlorid (Smith und Davy) 702.
Sulfonsäure vom Isodinaphtyl abgeleitet (Smith und Takamatsu) 40. 178.
β-Naphtoldisulfosäure und Dioxynaphtalindisulfosäure (Griess) 119. Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtolsulfonsäure (Claus und Oehler) 363. Naphtalintetrasulfosäure (Senhofer) 363. Naphtylschwefelsäure (Nietzki) 363.
Zweiatomiger Alkohol vom β-Naphtol (Rousseau) 178. Umw. des α- und β-Naphtols in amidierte Naphtaline (Calm) 363. Einw. von Brom auf β-Naphtol (Rousseau) 711. Äther des Glykols $C_{22}H_{14}O_2$ (Rousseau) 712. Bildung der Alkyläther der Naphtole und des Anthrols (Liebermann und Hagen) 713. β-Dinaphtol (Walder) 802. Konstit. der Nitronaphtole (Worms) 802.
Aconitsäure im Safte des Sorgho (Parsons) 713.
Dibromnaphtochinon (Miller) 179. Entstehung und Konstitution des β-Naphtochinons (Liebermann und Jacobsen) 258. Verbb. von Naphtochinon mit Toluidin u. Äthylanilin (Elsbach) 363. β-Naphtochinon (Groves) 713) α-Naphtochinonäthylanilid (Elsbach) 803.
Veränderung des Rohrzuckers im Magen des Menschen (Leube) 714.
β- Naphtolaldehyd (Kauffmann) 363.
Einw. von Phosgengas auf Diäthylnaphtylamin (Smith) 363. 499. Darst. von Diäthylnaphtylamin (Smith) 391. 499. Einw. von Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin bei hoher Temperatur (Smith) 391. 499.

Phenanthren und Anthracengruppe.

Derivate des Dipyridyls (Skraup und Vortmann) 714.
Darstellungsweise von Alizarinorange (Simon)

391. Azoanthrolfarbstoffe (Liebermann) 391. Synthese von Anthracen und Phenanthren (Jackson und White) 221.
Derivate des Anthroläthers (Liebermann und Hagen) 802.
Anthramin (Liebermann und Bollert) 179. 391.
Einw. von Aldhyd auf Phenanthrenchinon (Japp und Streatfield) 391.
Dioxyanthracen aus der α-Anthrachinondisulfosäure (Schüler) 802.
Anthracylamin (Roemer) 179.
Einw. von Aceton auf Phenanthrenchinon Japp und Streatfield) 392. 499. Best. der Konst. der Chinone mittels der Aldehyd- und Ammoniakreaktion (Japp und Streatfield) 392. Reduktionsversuche in der Anthrachinonreihe (Liebermann) 499. Einw. der konzentrierten Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon (Liebermann und Hagen) 802. Lösliches Alizarinblau (Brunck und Graebe) 802. Methylanthrachinon und einige Derivate dess. (Börnstein) 802. Neues Nitroanthrachinon und Amidoanthrachinon, sowie eine neue Darstellungsweise des Erythrooxyanthrachinons (Römer) 802.
Desoxyisoanthraflavinsäure (Roemer und Schwarzer) 392. Nitro- und Amidoanthrachinonsulfosäuren (Claus) 715.

Weniger bekannte Körper.

Mono- und Dinitropyren und Amidopyren (Goldschmiedt) 40.
Helicin, Arbutin und Parakonin (Schiff) 119. Wirksames Prinzip von Adonis vernalis (Cervello) 500. Hydrocinchonidin (Cinchamidin) (Hesse) 715. Konstit. des Äskuletins (Tiemann und Will) 802. Methylarbutin (Schiff) 802. Synthese des Salicins und des Anhydrosalicylglykosids (Michael) 802.
Komensäure (Reibstein) 119. Homonicotiansäure (W. Oechsner) 179. Oxydation der Cholsäure (Kutscheroff) 179. Tetrahydrocinchoninsäure (Weidel) 258. Isocholansäure (Latschinoff) 292. Isocholansäure (Latschinoft) 500. Cinchion- und Pyrocinchonsäure (Weidel und Brix) 715. Derivate und Konst. der Opiansäure und Hemipinsäure (Wegscheider) 715. Vulpinsäure (Spiegel) 716. Bromchinolinsulfonsäuren (La Coste) 802. Euxanthinsäure (Spiegel) 802. Pyrocinchonsäureanhydrid und Hydromuconsäureanhydrid. (Roser) 802. Xeronsäure und Pyrocinchonsäure (Roser) 802. Salze der Aconitinsäure (Guinochet) 393.
Cotarnin (v. Gerichten) 10. Codeïn (v. Gerichten) 11. β-Lutidin (Williams) 114. Neues Alkaloid aus der Chinarinde (Howard, D. und Hodgkin) 121. 258. Geschichte des Tropins (Kraut) 121. 395. Zerlegung des Tropins (Ladenburg) 121. 395. 501. Neue Chininderivate (Rennie) 121. Caffeïn (Fischer, E.) 179. Galangin und Alpinin (Jahns) 179. Geschichte des Atropins (Ladenburg, A.) 179. Complexe Funktion des Morphins und seine Umwandlungen in Pikrinsäure (Chastaing) 179. Extraktion des Atropins (Gerrard) 180. Morphin (Gerichten, R. v. und Schrötter) 180. Pikrotoxinfrage (v. Barth und Kretschy) 180. Verb. von Chinin und Chrom (Wood und Barret) 180. Jodwismutverbb. organischer Basen (Kraut) 181. Pilocarpin (Chastaing) 182. Unterscheidung der Ptomaïne von den Pflanzenalkaloiden (Beckurts) 258. Argentinische Quebrachodroguen (Hesse) 392. Caffeïn und Theobromin (Maly, Hinteregger und Andreasch) 393. Phytostearin und Paracholesterin (Hesse) 393. Einw. von Salpetersäure und HCl auf Pilocarpin (Chastaing) 394. Anhydrolupinin (Baumert) 395. Basen aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen (Claus) 395. Chinaalkaloide (Hesse) 395. Einw. von Natrium auf Lupinin (Baumert) 395. Piperidin (Schotten) 395. Pirylen (Ladenburg) 395. Synthese des Chinins (Maumené) 395. Tropeïne (Ladenburg) 395. Tropin (Merling) 395. Umw. von Xanthin in Theobromin und Caffeïn (Fischer, E,) 395. Verhalten und Vork. von Cinchotin, Hydrocinchonidin und Hydrochinidin (Forst und Böhringer) 395. Alkaloide der Macleya cordata (Eykman) 500. Apoatropin (Resci) 500. Cotarnin (Gerichten, v.) 500. Einw. von Brom auf org. Basen (Grimaux) 500. Verh. des salzsauren Chinins (Vulpius) 500. Darst. von krystallisiertem Hyoscyamin (Duquesnel) 721. Einw. von Brom auf Chinolin und Pyridin (Grimaux) 721. Quasiin (Christensen) 722. Löslichkeit des Morphinsulfat (Power) 723. Neue Verbb. des Brasileïns und des Hämateïns (Hummel und Perkin) 723. Vork. von Ptomaïnen bei niederen Tieren (Schlagdenhauffen) 723. Carbostyril (Friedländer und Weinberg) 724. Chinolin aus Steinkohlenteer und aus Cinchonin und dessen Oxydation durch Kaliumpermanganat (Hoogewerff und van Dorp) 724. Chitenidin (Forst und Böhringer) 724. Gesetzmäfsigkeiten in der Änderung unter dem Einfl. von Säuren des spez. Rotationsvermögens der Alkaloïde (Oudemans) 724. Hydrochinidin (Forst und Böhringer) 724. Morphin und Codeïn (Gerichten, v. und Schrötter, H.) 724. Künstl. Piperin (Rügheimer) 724. Phenylmercaptursäure, Cystin und Serin Baumann) 736. Chinolinderivate (Rhoussopoulos) 802. Coniin (Schotten) 802. Geschichte der Oxychinoline (Fischer) 802. Hydrocarbostyril (Friedländer und Weinberg) 802. Morphin (Gerichten, v. und Schrötter) 802. Nitro- und Amidobromchinolin (La Coste) 802. Strychnin (Goldschmidt) 802. Strychninsulfat (Lextreit) 802. Verarbeitung der Lupininrückstände auf salzsaures Lupinin (Baumert) 802.

Chlorierung des Chinolins (Smith und Davis) 803. Geschichte des Conydrin (Hofmann). 803. Ruberin und Agarythrin (Phipson) 803.
Synthese stickstoffhaltiger Kolloide (Grimaux) 40. Eiweifskörper der Ölsamen (Ritthausen) 121. Eiweifskörper des Hanfes etc. (Ritthausen) 182. Albuminosen des Pankreas (Béchamp) 395. Eiweifskörper (Béchamp, A.) 401. Eiweifskörper (Bleunard) 501. Veränderungen des Milchcaseïns (Meissl) 502. Verh. des Eisenchlorids zu Albumin (Buchner) 502. Eiweifsderivate (Rollett) 724.
Destillationsprod. des Kolophoniums (Renard) 301. 502. Einige Bestandteile des Harzöles (Morris) 395. 476. Santelöl (Chapoteaut) 396. Amerikanischer Storax (Miller, v.) 803.
Äther. Öl von Coriandrum sativum (Grosser) 121. Methyläthylessigsäure und Oxymyristinsäure in Früchten von Angelica Archangelica (Müller, R.) 122. Öl von Satureja montana (Haller) 182. Angelicaöl (Naudin) 183. Pfefferminzcampher (Atkinson und Yoshida) 184. Carvacrol in Satureja hortensis (Jahns, E.) 396. Öl von Licari Kanali (Marin) 396. Angelikaöl (Beilstein und Wigand) 726. Oxydation ätherischer Öle an atmosph. Luft (Bardsky) 803.
Gelbe Farbstoffe der Galangawurzel (Jahns) 503. Curcumawurzel (Jackson und Muke) 726.
Cholesterine (Schulze und Barbieri) 397. 723. Constitution des Guajols (Herzig) 397. Physiologische Oxydation (Radziszewski) 803.

V. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Allgemeines.

Einflufs verschiedener Substanzen auf Pflanzenzellen und -fermente (Dettmer) 46. Künstliche Darst. der organischen Elementarformen (Monnier und Vogt) 241. Reduzierende Eigenschaften des lebenden Protoplasmas (Loew und Bokorny) 380. Einflufs verschiedener Substanzen auf Pflanzen (Dettmer) 46.
Wirkungsweise der löslichen Fermente (Würtz) 241. Wirkung des Kalomels auf die Gärung (Wassilieff) 243. Furfurol in gegorenen Flüssigkeiten (Jorissen) 380. Pepton bildende Fermente in den Pflanzen (Krauch) 380. Spaltpilzgärungen (Fitz) 380. Einflufs von Säuren auf die Entwickelung und die Gärthätigkeit der Hefe (Hayduck) 382. Chemische Natur der ungeformten Fermente (Loew) 399. 412. Freiwillige Gärung der animalischen Substanzen (Béchamp, A.) 477. Lehre von der Antisepsis (Boillat) 477. Bodensatz von Malagawein (Fragner) 478. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf organische Substanzen und Fermente (Bert und Regnard) 478. Mechanismus der Fäulnis der Eiweifskörper (Gautier und Etard) 504. 505. Mikrozymen als Ursache der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds (Béchamp, A.) 563. Zersetzende Wirkung organischer Stoffe auf Wasserstoffsuperoxyd (Béchamp, A.) 563. Diastatisches Ferment der Bakterien (Wortmann) 593. Einw. des Sauerstoffes auf Gärungen (Hoppe-Seyler) 641. Gärung der Stärke (Marcano) 641. Fäulnis des Blutes bei Sauerstoffentziehung (Zweifel) 717. Gährung der Nitrate (Gayon und Dupetit) 804. Reduktion der Sulfate durch lebende Wesen (Etard) 806. Wirkung des Kalomels auf die Gärung und des Leben der Organismen (Wassilieff) 243. Reduktion der Nitrate in der Ackererde (Dehérain und Maquenne) 804.
Entbindung von freiem Stickstoff bei der Fäulnis (Dietzell) 504. Eigenschaften der Antiseptica (Le Bon) 593. Geschichte der basischen Fäulnifsprodukte (Nencki) 594. Fäulnifs der Eiweifskörper (Gautier) 504.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Einflufs des Lichts auf die Keimung (Nobbe) 380.
Chemische Untersuchung der Pflanzengewebe (Tremy und Urbain) 72. Mucin von Helix pomatia (Landwehr) 243. Holzsubstanz und verholzte Gewebe (Singer) 595.
Stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile (Schulze, E.) 89. Stickstoffhaltige Bestandteile der Kartoffeln (Schulze und Eugster) 185. 380. Nicotingehalt des Tabakrauches (Kissling) 558. 571.
Gelbe Pflanzenfarbstoffe (Förster) 202. Bernsteinsäure im Rindenüberzug von Morus alba (Goldschmidt) 380. Neuer Farbstoff auf Mehlkleister (Lecoq de Boisbaudran) 380. Spektroskopische Untersuchung des Chlorophylls (Russell und Lapraik) 564.
Mironsäure in Rapssamen und Rübsensamen (Ritthausen) 122. Allantoin und Asparagin in Blattknospen (Schulze und Barbieri) 380. Leicht oxydierbare Verbb. des Pflanzenkörpers (Reinke) 380. Salicylsäure in Violaarten (Mandelin) 529.
Ammoniak in Pflanzen (Pellet) 41. Ablagerung von kohlensaurem Kalk in di-

kotylem Holz (Milosch) 43. Aster Amellus (Councler) 381. Wildwachsende Vogelwicken (Rössler 381.

Bitterstoffe im Rainfarrn (Leppig) 381. Colanufs (Schlagdenhauffen) 381. Chemische Monographie der Cucurbitaceen von Uruguay (Sacc) 381. Blätter von Memecylon tinctorium (Dragendorff) 382. Analyse von pilzkrankem Zuckerrohr aus Pernambuco (Knop) 446. Pflanzen aus Uruguay (Sacc) 529. Bestandteile des Ingwers (Thresh) 539. Weidengallen (Johanson) 565. Embryonen von ungekeimtem Roggen (Nachbauer) 641. Chemie der Nymphaeaceen (Grüning) 642. Umwandlung der Naphtole in Monamine (Badische Anilin- und Sodafabrik 735. Weifse schlesische Zuckerrübe (Leplay) 806. Bestandteile der Epheufrucht (Jandous) 806.

Pflanzenphysiologie.

Rolle der Fettkörper bei der Keimung der Samen (Ladureau) 44. Malzen der Gerste (Mills und Pettigrew) 72. 266. Rolle des Kalkes bei der Keimung der Samen (v. Liebenberg) 806.

Wachstum der Pflanzen (Prevost) 72. Ursache der Wasserbewegung in transpirierenden Pflanzen (Boehm, J.) 106. 122. 138. Reduzierende Eigenschaften lebender Zellen (Reinke) 245. Formale Ausgestaltung der Weizenpflanze (v. Bretfeld) 381. Reifestudien an Trauben (Amthor) 383. Erste Prod. der Pflanzenassimilation (Mori) 565. Können Pflanzen Kohlenoxyd assimilieren? (Just) 642. Chlor als Pflanzennahrung (Farsky) 809.

Ursprung der zuckerartigen Substanzen in der Pflanze (Perrey) 401. Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas (Loew und Bokorny) 72. Funktion der harzartigen Stoffe in den Pflanzen (Hugo de Vries) 565.

Agrikulturchemie.

Analyse von Fledermausexkrementen (Karwowsky) 25. Falasco (Sumpfkräuter) zum Düngen (Sestini, F.) 41. Anwendung der Superphosphate auf den Kalkböden in Frankreich (Gasparin) 402. Darst. des Wetzlarer Doppelsuperphosphats (Brunner) 402. Sogenanntes Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten (Post) 604. Fabrikation von Blutdünger (Marguerite-Delacharlonny) 809. Neue Fundstätten mineralischen Düngers (Grigorjeff) 809.

Ammoniakbindungsvermögen einiger Salze (Morgen, A.) 25 Phosphorsäure in den Ackererden des nördlichen Frankreichs (Ladureau) 244. 529. Bodenabsorption, Bestimm. (Müller, Al.) 530.

Veränderung des Futters im Silo (Lechartier) 25. Über Futterhafer (Ritter von Moser) 25. Ausländische Ölkuchen (Wolff, E., Funke und Kreuzhage) 41. Grindigwerden der Kartoffeln (Heiden) 402. Felddüngungsversuche (Thaer) 530. Verwendung von Schlacken des Entphosphorungsverfahrens in der Landwirtschaft 668.

Futtermittel, Gehalt an Stickstoff (Klinkenberg) 244. Gemenge von Unkrautsamen als Futter (Nobbe) 402.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Methämoglobin (Hoppe-Seyler) 244. Physikalische Chemie des Blutes (Hüfner) 244. Basen-Säureverhältnis im Blutserum (Maly) 555. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf den roten Blutfarbstoff und Hämatosin (Béchamp, A.) 565.

Chemie der Galle (Hüfner) 247. Verh. der Rindsgalle zu der Hüfner'schen Reaktion und über Glykocholsäure (Emich) 566. Choloïdansäure (Cleve) 595.

Gehalt der Fette an Fettsäuren (v. Rechenberg) 122.

Gerinnbare Eiweifsstoffe im Blutserum und in der Lymphe des Hundes (Salvioli) 402. Metalbumin und Paralbumin (Hammarsten) 402. Filtration von Eiweifslösungen durch tierische Membranen (Runeberg) 596. Muskelreaktion und Muskeltetanus (Weyl und Zeitler) 596. Nucleïne (Klinkenberg) 596. Nucleïn in den Schimmelpilzen und in der Hefe (Stutzer) 597. Lebendes Protoplasma (Loew) 704.

Harnfarbstoffe (Neusser) 244. Neuer krystallinischer farbiger Harnbestandteil (Plosz) 597. Zur Abwehr. Berichtigung, die Urochloralsäure betreffend (Külz) 643.

Neue Gehirnstoffe (Parcus) 245. Neue Gehirnstoffe (Thudichum) 247. Gehirnstoffe, gegen Thudichum (Drechsel) 402. Würde und Würdigung; Gegen Drechsel (Thudichum) 597. Phrenosin, neuer Gehirnstoff (Thudichum) 246.

Phosphor und Jod im Leberthran (Carles) 247. Über den Magensaft Chapoteaut) 566. Nitrite im Speichel (Musgrave) 809.

Ammenmilch (Krauch) 247. Milch (Hermann, L.) 403. Freie Fettsäuren in frischer Kuhmilch (Arnold) 530. Fadenziehende Milch (Schmitt-Mühlheim) 566.

Xanthin und Hypoanthin (Kossel) 597. Cystin (Külz) 643.

Tierphysiologie.

Entstehungsweise der Muskelstarre (Schipiloff, C.) 403.

Ernährung der Vegetarier (Cramer) 598.

Ausscheidung von Stickstoff aus dem Tierkörper (Pettenkofer, M., und Voit) 26.

Verhalten von Blut und Ozon zu einander (Binz) 810.

Ausscheidung der Harnsäure bei den Vögeln (Cazeneuve) 248. Phenole und Oxysäuren aus Harn (Baumann) 403. Übergang des Chloroforms in den Harn (Fubini) 530.

Acetonurie (v. Jaksch) 598. Hemialbumosurie (Ter-Grigoriantz) 598. Vorkommen von Acetessigsäure im Harn (v. Jaksch) 643.

Lehre von der Verdauung im Magen (Kietz) 46. Bildungsstätten des Indols, Phenols, Skatol im Darmkanal der Pflanzenfresser (Tappeiner) 72. Einw. von Alkohol auf die Verdauung (Buchner) 249. Lehre vom Pepton (Hofmeister) 249. Wirkung des Labfermentes (Mayer, A.) 249. Verdauende Wirkung des Speichels (Chittenden und Griswold) 250. Ferment der Magenverdauung (Gautier) 305. Mikrozymen der Magendrüsen und ihr Verdauungsvermögen (Béchamp) 305. 308. Magenverdauung (Duclaux) 306. Verdauung der Fette und Cellulose (Duclaux) 307. Pankreasverdauung (Duclaux) 307. Verdauung der Fette und der Cellulose (Faye) 308. Darmverdauung (Ducleaux) 310. Magenmikrozymen und Pepsin (Béchamp, A.) 311. Entdeckung der Fäulnisalkaloide (Gautier) 312. Fäulnisalkaloide (Gautier und Etard) 313. Ernährung mit Fett (Lebedeff) 314. Einfluſs des Natrium- und Calciumcarbonates auf den Eiweiſsumsatz im Organismus (Ott) 314. Tyrosin im Organismus (Blendermann) 314. Zers. des Traubenzuckers und Harnsäure (Nencki und Sieber) 314. Celluloseverdauung (Tappeiner) 403. Reduktionsprozesse im Tierkörper (v. Mering) 403. — Unlösliche Modifikation des Pepsins (Gautier) 404. Bildung von freiem Stickstoff im tierischen Organismus (Leo) 405. Synthetische Prozesse im Tierkörper (Baumann und Preusse) 530. Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure (Schulz, H.) 567. Darst. von Labessenz aus frischem Labmagen (Nessler) 590. Oxydation und Synthesen im Tierkörper (Schmiedeberg) 598. Spaltungen und Synthesen im Tierkörper (Schmiedeberg) 599. Physiologische Oxydation (Nencki und Sieber) 600. Verh. des Elastins bei der Pepsinverdauung (Horbaczewski) 601. Vergleichende Untersuchung der Darmgase (Tappeiner) 601. Einfluſs der Peptone etc. auf die diastatische Wirkung des Speichels (Chittenden und Ely) 643. Fettansatz im Tierkörper (Schulze, B.) 716. Verdaulichkeit des Caseïns (Hoffmann, M.) 811. Bedingungen der Pepsinwirkung (Meyer, Ad.)

Änderung der Haarfarbe durch Pilokarpin (Prentiss) 72. Chemische Theorie der Arsenwirkung (Binz und Schulz) 72. Einw. von benzoësaurem und salicylsaurem Natron auf den Eiweiſsumsatz im Körper (Virchow) 250. Vergiftung mit Aconitin (Plügge) 250. Isomorphismus, Atomgewicht und Giftigkeit der Metallsalze (Blake) 403. Theorie der Arsenwirkungen (Dogiel) 405. Grundlage der Antisepsis und Entstehung des septischen Giftes (Zweifel) 601. Verh. des Chloralhydrats und Butylchloralhydrats im Organismus (v. Mering) 601. Verteilung und Ausscheidung des Blei im Organismus (Lehmann) 602. Theorie der Arsenwirkungen (Schulz, H.) 643. Giftigkeit des Kartoffelbranntweins (Brockhaus) 669. Wirkung einiger Metallgifte (Merti und Luchsinger) 718.

Konservierung der Nahrungsmittel.

Antiseptica, glycerinborsaures Calcium und Natrium (Le Bon) 569.

Medizinische Chemie.

Lymphatische Cyste aus dem Hühnereileiter (Karwowsky) 41. Eisengehalt von Leber und Milz nach Krankheiten (Stahel) 46. Elimination des Quecksilbers aus dem Körper (Schmidt, O.) 46. Vergiftung durch Kaliumchlorat (Brouardel und L'Hôte 73. Quebrachopräparate (Jandous und Thomayer) 507. Milchsäure im Harn und Oxydation in den Geweben der Leukämischen (Nencki und Sieber) 602.

Hygieine.

Fleischkontrolle (Virchow) 250. Gesundheitspflege im Haus und öffentlichen Leben (Reichardt) 251. Rauch in gesundheitlicher Beziehung (Nowak) 251. Schädlichkeit der Abwässer für Fischzucht (Weigelt) 251. Verschiedene Wirksamkeit von Carbolöl und Carbolwasser (Wolffhügel, G., und v. Knorre) 367. Desinfektion mit heiſser Luft (Koch, R., und Wolffhügel) 383. Selbstreinigung und Nitrifikation von Schmutzwässern (Müller, Al.) 403. Desinfektion mit heiſsen Wasserdämpfen (Koch, R., Gaffky und Löffler) 411. Unschädlichkeit von vernickeltem Geschirr (Schulz) 479. Trinkwasser (Barth, M.) 507. Desinfektion (Koch, R.) 508. Woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten? (Bing) 602.

Pharmazeutische Chemie.

Darst. des Aconitins (Schneider) 251. Wirksame Bestandteile des Podophyllins (Podwissotzki) 251. Liquor Stibii chlorati (Reichardt) 251. Strychnos Ignatii, Früchte und Samen dess. (Flückiger und Meyer, A.) 251. Benzoësorten, ihr Verh. gegen Kaliumpermanganat (Schacht) 252. Lösungsmittel für Jodoform (Vulpius) 252. Mikroskopische Prüfung der Sennesblätter (Lenz) 252. Veratrum album und Veratrum nigrum (Meyer, A.) 252. Arsenhaltiges Wismutsubnitrat (Chittenden und Lambert) 403. Jodtinktur (Casthelaz) 403. Petersburger Rhabarber (Beilstein) 404. Darst. von Auronatrium chloratum aus legiertem Golde (Solthien) 460. 507. Damiana (Urban) 507. Desodorifikation von Jodoform (Kubert) 507. Extrakt von China Huanoco (Pohl) 507. Ferrum oxy-

datum saccharatum solubile (Brunnengräber) 507. Liquor Aluminii acetici (Poleck) 507; (Vulpius) 507. Stärkemehlgehalt der Radix Belladonnae (Buddel) 507. Verh. der offizinel-len Benzoësäure zu Kaliumpermanganat (Schaer) 507. Offizinelle Benzoësäure (Schneider, C.) 569. Oleum folior. Cinnamon. ceylan. (Schaer) 569. Ammoniak-Eisen-Pepton (Jaillet und Quillart) 574. Sapayotinum (Geifsler) 575. Gelatinieren wässeriger Pflanzenauszüge (Peltz) 607. Desodoration des Moschus (Wiesenthal) 639. Einflufs von arabischem Gummi bei chemischen Reaktionen (Lefort und Thibault) 643. Karlsbader Salz (Harnack, E.) 670. Beiträge zur gerichtlichen Chemie (Dragendorff) 732. Englisches Methylenchlorid (Traub) 812. Stärkemehlgehalt der Radix Belladonnae (Werner) 812. Bulgarisches Opium (Teegarten) 812.

VI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Verwitterungsprozefs von Orthoklas (Stoklasa, J.) 11.

Allgemeines.

Einw. von Elektromagneten auf verschiedene Mineralien (Dölter) 185. Elektromagnete zur mechanischen Abscheidung von Mineralien (Pebal) 516.

Krystallographie.

Krystallographie der Blende (Hautefeuille) 12. Krystallformen und Verb. des Vauquelinits u. Laxmannits (Kokscharow und Des Cloizeaux) 405. Krystalle von Monazit von Alexander-County (Dana) 817. Krystallüberwachsungen (Kopp) 817. α-β-Dinitroparaxylol und Dinitroparaxylol (Barner) 817.

Spezielle Mineralogie.

Bauxite (Dieulafait) 12. Künstlicher Peridot (Meunier, St.) 12. Selen und Tellur in Japan (Divers) 12. Künstliche Darst. von Cerussit (Riban) 49. Kieselsäure und Lithiumsilicate (Hautefeuille und Margottet) 185. Künstliche Darst. von Analcim (Schulten, A. de) 185. Strontianit in Westfalen (Venator) 185. Taragranaten (Stolba) 185. Vorkommen von Phenakit in der Schweiz (Websky) 185. Glauberit, Douglasit und Afterkrystalle von Westeregeln (Pfeiffer) 186. Pfahlbaunephrite (Seubert und Link) 186. Solfatare von Puzzuoli (Luca, S. de) 188. Hieratit (Cossa) 405. Künstliche Darst. des krystallisierten wasserhaltigen Silicates (Schulten, A. de) 405. Künstliche Darst. von Witherit, Strontianit und Kalkspat (Bourgeois) 405. Einw. von Natriumhydrat und Carbonat auf Feldspat und Wollastonit (Flight) 406. Mineralien der Kryolithgruppe (Brandl) 406. 643. Neues Manganmineral (Iles) 406. Cölestingang in Frankreich (Lachat) 496. Alascasit (König) 516. Der Bauxit für industrielle Zwecke (Iwan) 575. Amphibole (Berwerth) 643. Columbit, Orthit und Monazit (Dunington) 643. Künstliche Darst. von Calcit und Witherit (Miron und Bruneau) 643. Ursache der Färbung des Saphirs, Lazuliths, Lasursteins, Smaragds und Amethysts (Ross.) 643. Neues Mineral aus Colorado (Clarke und Perry) 644. Allanit von Bedford Co. (Page) 817. Eisenmanganerz aus der Umgebung von St. Petersburg (Ljubavin) 817. Interessante Mineralien aus der Umgebung von Pike's Peak (Cross und Hillebrand) 817. Über amerikanischen Monazit (Penfield) 817. Neuer Fundort von Opal und Chalcedon bei Tabor (Safranek) 817. Turmalingranit aus der Umgebung von Prag (Wiesner) 817. Albit aus der Nähe von Amelia Courthouse Musgrave) 818. Fergussonit (Seamon) 818. Granat von Amelia Courthouse Virginia (Seamon) 818. Niobsäuremineral (Seamon) 818. Metallisches Eisen in Begleitung von natürlichem Gold (Page) 818. Analyse zweier Jade (Allen) 819. Ein mit Orthit zusammen vorkommendes Mineral (Seamon) 819. Gold- und Silberlegierungen aus Columbia (Seamon) 819. Kupfersulfid aus Great Eastern Mine (Page) 819. Mimetesit (Massie) 819. Palladiumgold aus Brasilien (Seamon) 819. Thorit von Arendal (Nilson) 819.

Allgemeines.

Vesuvasche (Ricciardi) 516. Geochemische Verhältnisse der böhmischen Kreideformation (Stoklasa) 819.

Gesteine.

Einw. zerfallender organischer Substanzen auf die Steinkohlenperiode (Wethered) 186. Gediegenes Blei im Thon (Bischof) 186. Stiskstoffhaltige Stoffwechselprodd. der Fäces (Kellner) 223. Asche aus dem Ätna (Ricciardi) 407. Borsäure (Dieulafait) 407. Geologie des Eisens (Reyer) 407. Sphärolide der Eruptivgesteine (Levy) 407. Manganoxyd in den Yoredalefelsen von East Cheshire (Woodward) 517. Auftreten von Mangan an der Oberfläche der

Gesteine (Boussingault) 614. Lava vom Ätna (Ricciardi) 644.

Anthracide.

Torfmoor aus Bad Steben bei Hof (Reichardt) 186.
Termitennest aus Australien (Baumann, E.) 517.

Wässer.

Mineralwasser von Beserow (Karcewsky) 186. Mineralquelle von Kammin (Bensemann) 186. Mineralwasser von Yorkshire (Thorpe) 186. Mineralwasser der Barzunquelle bei Barèges (Filhol) 187. Schwefelquelle zu Seon (Egger) 187. Verhältnis von Kali und Natron in den natürlichen Wässern (Cloez) 189. Mineralwasser des Pilsener Bürgerlichen Brauhauses (Stolba) 407. Mineralwasser von Schinznach (Oberlin u. Schlagdenhauffen) 407. Mineralquelle von Adelholzen (Kayser) 408. Mineralwasser der Buxtonquelle (Thresh) 408. 820. Mineralquelle des Oberbrunnen zu Salzbrunn (Fresenius) 517. Alkalischmuriatischer Säuerling von Apatovac (Ludwig, E.) 518. Lithion und Borsäure im toten Meere (Dieulafait) 518. Nachw. und Bestimm. des Lithiums in den Mineralwässern von Vichy (Mallat) 644. Wässer vom Isthmus von Panama (Aillaud) 644. Agramer städtisches Leitungswasser (Janecek) 810.

Meteoriten.

Künstliche Darst. von Meteoriten (Fouqué und Levy) 188. Meteoriten aus Japan (Divers) 518. Meteorit von Nagayá (Websky) 518. Lithologische Bestimm. des Meteoriten von Estherville (Meunier) 644. Stickstoffverbb. in Meteorwässern (Stoklasa) 820. Vermeintliches Meteoreisen von Augusta Co. Virginia (Seamon) 820.
Löslichkeit der Gase in vulkanisiertem Gummi (Hempel, W.) 408.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagenzien und Apparate.

Aluminiumblech zum Lötrohrprobieren (Ross) 54. Pulverisieren von Papierfiltern (Müller, M.) 408.
Apparat zur Gasanalyse (Elliott) 100. Darst. und Gebrauch der Molybdänsäurelösung (Kupfferschläger) 138. Thallium als Indikator bei der Zinktitriermethode (Schröder) 131. Reagenspapier, neues (Krätzer) 231. Orange Nr. 3 und Helianthin als Indikatoren (Joly) 280. Titrimetrische Bestimm. des Kaliumdichromats (Richter) 408. Anwendung von Borsäure zum Lötrohrprobieren (Ross) 408. Fluoresceïnreaktion (Knecht) 408. Alkalität des Kalis und eigentlicher Farbstoff des Lackmus (Richter) 408. Darst. und Verwendung der Molybdänsäurelösung (Fresenius) 408. Darst. von Normalsäure (Knublauch) 409. Stärkelösung für Jodreaktion (Müller. M.) 518. Anwendung von Diphenylamin und Anilin in der quantitativen Analyse (Laar) 820.
Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, spez. Stickstoff (Schmitt, R.) 100. Neuer Filterwägeapparat (Gilbert) 103.
Quantitative Spektralanalyse (Krüss, Hugo) 231. Kautschukwischer zum Reinigen von Gläsern (Müller, M.) 409. Apparat zur Gasanalyse (Schellhammer) 424. Apparat zur Bestim. des Stickoxydulgases (Hempel) 425. Tropfenzähler (Lambrecht und Hirdes) 428. Zur Aschenbestimmung (Dr. F. M.) 432. Apparat zur Bestim. des Stickstoffs (Gladding) 696. Handhabung der Bunte'schen Gasbürette (Jüptner, H. v.) 922.

Elementar-, Gas- und Wasseranalyse.

Fehlerquelle bei der Bestimm. des Stickstoffs in organischen Verbb. (Morgan) 67. Bestimm. des Gesamtstickstoffs in Düngemitteln (Pellet) 231. Verh. des chromsauren Blei bei Verbrennungen (Ritthausen) 231. Volumetrische Stickstoffbestimm. (Bernthsen) 409. Schwerverbrennliche Körper (Demel) 409. Abkömmlinge der p-Nitrozimmtsäure (Drewsen) 518. Darst. von metallischem Kupfer für die Elementaranalyse (Weyl) 519. Bestimm. des Harnstoffes durch Natriumhypobromit (Duggan) 645. Berechnung von CO, H, CH_4, C_2H_4 und N aus der Verbrennung (Jüptner, H. v.) 820.
Analyse der Luft (Morley) 54. Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln (Hempel, W.) 409. Ausdehnung der Titrierflüssigkeiten durch Wärme (Schulze, A.) 409. Neuer Apparat für Gasanalyse (Sokoloff) 699. Berechnung von Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff aus den Resultaten der Verbrennung bei der Gasanalyse (Jüptner, v.) 821. Bestimm. des Kohlenoxydes mit der Bunte'schen Gasbürette (Jüptner, v.) 822.
Wasseranalysen (Sell) 55. Nachweis von Chlorkalk in Wasser (Nesbit) 603.

Maſsanalyse.

Constanz der Hyposulfite (Pickering) 66.

Bestimm. der Alkalität und des Säuregrades in gefärbten Lösungen (Pellet) 231. Veränderlicher Titerwert der Uranlösung (Haswell) 645. Mafsanalytische Bestimm. und Trennung der Metalle (Haswell) 645.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Mechanische Trennung der Mineralien (Dölter) 603.

Metalloide.

Erkennung der Metalle und Metalloide durch das Mikroskop (Reinsch) 56.
Quantitative Bestimm. der Schwefelsäure (Ziegeler) 56. Bestimm. des Schwefels in Pyriten (Boeckmann) 232. Schweflige Säure zur Desinfektion (Wolffhügel) 334. Bestimm. der schwefligen Säure im Wein (Haas) 427. Bestimm. des Schwefels im Leuchtgas (Knublauch) 603.
Bestimm. der Chlorsäure (Becker) 57. Bestimm. des Chlors neben Brom und Jod (Vortmann) 519. Direkte Bestimm. des Chlors neben Brom und Jod, und des Broms neben Jod (Vortmann) 603. Bestimm. von Chlor und Brom durch Elektrolyse (Kinnicutt) 645.
Empfindlichkeit der Preyer'schen Reaktion (Belohoubek) 519.
Bestimm. und Trennung des Proteïnstickstoffes (Stutzer) 519. Ruffle'sche Stickstoffbestimmungsmethode (Fassbender) 645.
Bestimm. der Salpetersäure im Boden (Warington) 532. 645. Kaliumpermanganat und Chromsäure als Absorptionsmittel für Stickoxyd (Böhmer) 409. Bestimm. von N_2O_3 und N_2O_5 (Guyard) 409. Neues Reagens auf salpetrige Säure (Jorissen) 409. Bestimm. der Salpetersäure (Kinnear) 603. Bestimm. der Salpetersäure und des Stickoxyds durch Ferrosalze (Warington) 603. 645. Bestimm. der salpetrigen Säure (Davy) 603.
Phosphorsäurebestimm. 57. 316. Bestimm. von Phosphor im Eisen (Smith, J. L.) 409. Phosphorsäurebestimm. (Mohr, K.) 410. Citronensäure zur Phosphatanalyse (Grupe, Ollech und Tollens) 410. Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure (Lloyd) 410. 519 (Richardson) 645 Gladding) 604. Bestimm. der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (Stünkel, Wetzke und Wagner, P.) 604. Bestimm. der Phosphorsäure (Pemberton) 604. Bestimm. der Phosphorsäure (Pfordten, Freih. v. d.) 823. Bestimm. der unterphosphorigen Säure (Jal) 824. Bestimm. der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten durch Titration mit Soda und Ätzlauge (Mollenda) 824. Bestimm. der Phosphorsäure (Gladding) 604. 824.
Bestimm. kleiner Mengen Arsen im Schwefel (Schäppi) 232. Bestimm. des Arsens im Kupfer (Pattinson) 410 (Sexton) 604. Arsennachweis auf mikroskopischem Wege (Hager) 690.
Bestimm. und Scheidung von Antimon und Zinn (Weller) 604.
Bestimm. der Kohlensäure in Sodawasser (Stolba) 824.
Trennung des Quarzes von Silicaten (Wunderlich) 233. Analyse der Silicate (Knop) 637. Bestimm. von Silicium in Eisen und Stahl (Jüptner, v.) 825.

Metalle.

Elektrolytische Bestimm. und Trennungen (Classen und Bauer) 233. Apparat zur elektrolytischen Bestimm. der Metalle (Riche, A.) 419. Abscheidung und Bestimm. der Metalle durch Elektrolyse (Franken) 645.
Bestimm. der doppeltkohlensauren, neben einfach kohlensauren Alkalien (Lunge) 57. Quantitative Bestimm. des Kali und Natron (Knop) 347. Trennung des Bariums von Strontium und Calcium (Meschezerski) 605.
Prüfungsmethoden des Jodkaliums (Schneider) 233. Bestimm. des Kali als Kaliumplatinchlorid (Fresenius) 410. Trennung und Bestimm. von Kali und Natron (Richardson) 417. Volumetrische Bestimm. des Kali (Marchand) 605 (Burcker) 645. Bestimm. des Kali in den Düngemitteln (Dreyfus) 825.
Schwefelcalciumbestimm. in der Knochenkohle (Schaare) 826.
Rascher Nachweis von Magnesia in Kalksteinen und Wässern (Stolba) 417.
Volumetrische Bestimm. von Cer, Lanthan und Didym (Stolba) 826.
Volumetrische. Bestimm. des Zinkes (Mahon) 646.
Verb. der Acetate des Chroms, Eisens, Aluminiums (Reinitzer) 605. Bestimm. des Chroms (Treadwell) 646.
Fehlerquellen der Eisenbestimm. in Erzen durch die Zinnchlorürmethode (Föhr) 541. Bestimm. des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung (Kessler) 605. Mafsanalytische Bestimm. von Ferro- und Uransalzen (Zimmermann) 605. Analyse von Eisen und Stahl (Watts) 605. Bestimm. von Phosphor in Eisen und Stahl (Agthe) 605. Eisenerze, welche Phosphorsäure und Titansäure enthalten (Drown und Shimer) 646. Normallösungen zur volumetrischen Eisenbestimm. (Britton) 733. Eisenanalysen (Tamm) 766.
Elektrolytische Bestimm. des Zinkes in Mineralien (Millot) 418.
Kolorimetrische Manganbestimm. (Ledebur) 733. Geschichte der Oxyde des Mangans (Dunn) 418.
Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nickelsalze und Salze der Eisengruppe (Baubigny) 418.
Abscheidung kleiner Mengen Nickel bei Anwesenheit von Kobalt (Jorissen) 418.
Abscheidung des Galliums (Lecoq de Boisbaudran) 418. 519. 606. 646. 727.

Nachweis von Zinn neben Antimon (Muir) 58.

Analyse organischer Verbindungen.

Elektrolytische Bleifällung (Hampe) 519. Prüfung von Silbernitrat 666.
Bestimm. des Bleies mit Kaliumpermanganat (Jüptner, v.) 58.
Flufsmittel für das Probieren basischer Silbererze (Stone) 419.
Eschka'sche Quecksilberprobe (Teuber) 233. Volumetrische Bestimm. des Quecksilbers mit Kaliumpermanganat (Haswell) 419. Haswell's Verfahren zur Bestimm. des Quecksilbers (Jüptner, v.) 727.
Elektrolytische Bestimm. von Kupfer (Mackintosh) 59. Bestimm. der fremden Elemente in Werkkupfer (Fresenius) 419. Nachweis von Kupferoxydul (Orlowski) 519. Volumetrische Bestimm. von Kupfer, Blei, Silber (Casamajor) 520.
Bestimm. des Wismuts als Oxalat (Muir und Robbs) 59. 138. Nachweis des Quecksilbers in tierischen Substanzen (Paschkis) 606. Prüfung von Bismuthum subnitricum (Lenz) 646. Bestimm. von Wismut (Jal) 826.
Nachweis von Kadmium bei Gegenwart von Kupfer (Orlowsky) 138.
Mikroskopische Untersuchung des Mehles (Steenbuch) 60. Beschleunigte Verbrennung der Kohle (Johanson) 520. Bestimm. des Schmelzpunktes der Fette (Kratschmer) 607.
Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl (Förster) 234. Verh. der Harnsäure zu Kupferoxyd und Alkali (Müller, W.) 520. Verh. des Kreatinins zu Kupferoxyd und Kali (Müller, W.) 521. Verh. des menschlichen Harns zu Kupferoxyd und Alkalien (Müller, W.) 521. Leimgallerte zur Dialyse (Woodcock) 521. Verh. des entfärbten Harns zu Kupferoxyd und Alkali und Nachweis von Zucker in demselben (Müller, W.) 606. Ammoniakalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyd (Tollens) 727. Aldehydreaktion mit ammoniakalischer Silberlösung (Salkowski) 727. Über ammoniakalische Silberlösung als Reagens auf Formaldehyd (Tollens) 826.
Holzfaserbestimmung (Krauch und v. d. Becke) 521. Methode zur Analyse des Senfes (Leeds und Everhart) 646.
Bestimm. des Ammoniaks in Pflanzenextrakten (E. Schulze) 234.
Aloëreaktionen (Lenz) 521. Neue Farbenreaktionen der Alkaloide (Arnold) 647. Neue Reaktionen des Narceïns (Arnold) 647.
Weingeistmischprobe (Hager) 317. Mikroskopische Untersuchung des Honigs (Hager) 422. Prüfung des Chloroforms (Clock und Dott) 463. Prüfung des Chloroforms (Yvon) 463. Prüfung des Chloroforms (Redwood) 464. Prüfung von Thymianöl auf Thymolgehalt (Hager) 590. Mikroskopische Untersuchung der Getreidemehle (Tomaschek) 647. Verh. des Kaliumpermanganates zu Benzoësäure etc. (Leuken) 647.
Bestimm. der Verunreinigung der Rapskuchen (Ulex) 234. Untersuchung von Most und Wein (Kayser) 234. Prüfung ätherischer Öle (Belohoubek) 521.
Nachweis jodoformbildender Substanzen 315. Nachweis von schwefliger Säure im Wein (Liebermann) 521. Erkennung von Morphinharn (Hager) 590. Gegen Liebermann: Über Nachweis freier schwefliger Säure in Wein (Wartha) 647. Nachweis von Fuchsin in damit gefärbten Weinen durch Fuchsin (C. R. Wolff) 670. Nachweis von Jodoform, Naphtol und Chloroform in tierischen Organen (Lustgarten) 727. Nachweis von Harnstoff mittels Oxalsäure (E. Brücke) 732.
Bestimm. der adstringierenden Substanz im Wein (Girard) 647. 738. Ermittelung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden (Kissel) 60. Bestimm. der Alkaloide der Chinarinde (de Vrij) 522. Bestimm. der Alkaloide durch Kaliumquecksilberjodid (Prescott) 522. Bestimm. des Alkohols im Wein (Löwe, J.) 648. Bestimmungsmethode von Extrakt und Glycerin im Wein (Kayser) 532. Extraktbestimmungen im Kaffee (Skalweit) 648. Bestimm. der Eiweifskörper (Schulze) 532. Bestimm. von freien Säuren in Pflanzen- und tierischen Fetten (Stohmann) 237. Quantitative Bestimm. des Fuselsöls im Branntwein (Marquardt) 648. Bestimm. des Fuselöls im Branntwein (Krauch) 60. Gerbstoffbestimm. nach Löwenthal (Simon) 647. Bestimm. des Glycerins in den Fetten (David) 533. Glycerinbestimm. im süfsen Wein (Borgmann) 522. Bestimm. des Harnstoffes durch Natriumhypobromid (Wormley) 138. Strobometrische Bestimm. der Invertierungsgeschwindigkeit von Rohrzucker etc. (Urech) 827. Bestimm. des Invertzuckers (Sidersky) 827. Rasche Bestimm. des Morphins im Opium (Portes und Langlois) 60. Bestimm. von Neutralfett in Fettsäuregemengen (Groeger) 532. Bestimm. des Nicotins im Tabak (Kissling) 252. 571. Bestimm. des Önolins und des Önotanums im Weine (Jean, F.) 60. Volumetrische Bestimm. des Phenols (Giacosa) 235. Volumetrische Bestimm. des Phenols (Chandelon) 730. Bestimm. des Pikrotoxins (Palm) 648. Bestimm. des Rohrzuckers in Lösungen (Reichardt und Bittmann) 829. Rasche Bestimm. der Salicylsäure in Getränken (Remont) 829. Bestimm. der stickstoffhaltigen Substanz im Harn (Byasson) 647. Bestimm. des Tannins und der Önogallussäure im Wein (Jean) 521. Bestimm. des Weinsteins und der Weinsäure (Amthor) 522. Bestimm. des Zuckers im diabetischen Harn durch Gärung (Antweiler und Breidenbend) 648,

Milchuntersuchung (Janke) 13.27. Apparat zur Bestimm. der Essigsäure im Wein und Bier (Wolff, C. H.) 105. Einw. von Äther und Alkohol auf Tabak (Skalweit) 234. Zuckerbestimm. mit mangansaurem Kali (Collier) 234. Harnstoffbestimmung (Arnold) 235. Most- und Weinanalyse (Ulbricht, R.) 236. Quantitative Bestimm. der Proteïnstoffe (Stutzer) 236. Wirkung organischer Nichtzuckerstoffe auf alkalische Kupferlösung (Tucker) 266. Weinanalyse (Nessler und Barth) 252. 522. Methode der Weinuntersuchung (Rössler) 522. Quantitative Trennung von Harzen und Fetten (Gladding) 522. Titration des Harnstoffes mit Merkurinitrat nach E. Pflüger (Arnold) 532. Prollious'sche Untersuchungsmethode für Chinarinden (Biel) 533. Zuckerbestimmung 540. Analyse von Dynamiten (Lunge) 647. Neubauer'sches Verhältnis der reduzierenden Wirkung von Oxalsäure und Tannin (Councler und Schröder) 648. Butterprüfung (Munier) 730. Reduktionsvermögen des Traubenzuckers (Allihn) 731. Fehlerquelle beim Polarisieren (Hölzer) 826. Auffindung von Stärkesirup im Zuckersirup (Wolff, C. H.) 827. Nachweis von Stärkezucker (Geissler) 828. Dextrose, Maltose und Dextrin im Stärkezucker (Wiley) 827.

Ptomaine (Husemann) 252. Methode zur Nachweisung von Blei etc. bei Vergiftungsfällen (Lehmann) 253. Peptone und Alkaloide (Tanret) 312. Ptomaine der Magen- und Pankreasverdauung (Béchamp, J.) 312. Erkennung von Speichelflecken (Cervera) 493.

Bestimm. des Gipses im Weine (Houdard) 61. Fabrikabflufswässer (Degener) 252. Nachweis von Oleomargarin (Casamajor) 252. Milchkontrolle (Preusse) 287. Aräometrische Milchprüfung (Soxhlet) 533. Nitroglycerinsprengmittel (Hess) 648. Petroleumprüfungsapparat von Abel 693. In der Praxis zulässiger Entflammungspunkt des Petroleums (Liebermann) 731. Bestimm. des Entflammungspunktes von Petroleum (Liebermann) 731. Bestimm. von Koks etc. in der Kohle (Galloway) 767.

Auffindung von Zuckerstärkesirup in Zuckermelassen (Casamajor) 61. Analyse der Butter (Bastelaer) 731. Untersuchung von Perubalsam (Schlickum) 731.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Flammenschutzmittel (Fischer) 569. Mittel zur Verhütung von Kesselsteinbildung (Baudet) 576. Trennung von Flüssigkeiten und Niederschlägen (Pechiney) 639. Wasserreinigung für Lokomotiven (Scerbaceff) 829.

Apparate.

Apparat zur Darst. von Wasserstoff (Egasse) 432. Extraktionsapparat mit Rückflufskühlung (Hänig) 591. Apparate zur Trennung von Flüssigkeiten von festen Körpern (Krause) 607. Apparat zur Ausführung chemischer Zersetzungen (Newall, R. S. und Newall, F. S.) 608. Kalcinierofen (Newall) 608. Glasaräometer und Saccharameter (Primavesi und Sohn) 640.

Bergbau.

Schlagende Wetter (Französische Kommission) 47.

Metalloide.

Gewinn. von Sauerstoff aus der Luft (Margis) 697.

Beseitigung und Verwertung schwefligsaurer und schwefelsaurer Gase (Rössler) 259. Darst. von Schwefelsäure 352. Verfahren von Lasne und Benker in der Schwefelsäurefabrikation (Lunge) 354. Fabrikation von Schwefelsäure (Benker) 736. Darst. von arsen- und selenfreier Schwefelsäure (Bornträger) 751.

Entwickelung von Salzsäure aus Chlorcalcium (Lunge und Enz) 259. Fabrikation von Chlorwasserstoffsäure (Solvay) 687.

Apparat und Darst. von Chlor (Weldon) 569. Darst. von Chlorwasserstoff (Solvay) 687. Fabrikation von Chlorkalk (Solvay) 688.

Fabrikation von Ammoniak (Glover) 591. (Rickmann und Thompson) 640. Apparate zur Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten (Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest) 688.

Darst. von krystallisiertem Kohlenstoff (Mactear) 607.

Alkalien, Glas, Salze.

Entglasung des Glases (Gröger) 259. Berechnung der Glassätze und über die Natur des Glases (Wagener) 261. Löslichkeit von Glas in Reagenzien (Cowper) 536. Glassätze mit natürlichen Silicaten (Wagener) 569. Analyse von Hartglas (Lubisch) 687.

Fabrikation von Silicaten der alkalischen Erden (Parry und Cobley) 624.

Darst. von porösen Gegenständen zu Absorptionszwecken etc. (Prätorius) 640.

Wiedergewinnung von Soda aus Abfallflüssigkeiten (Chapman) 16. Darst. von Ammoniaksoda 383. Reinigung der Sodalaugen mit Zink (Jurisch) 536. Ammoniaksodaverfahren (Pechiney) 639. Fabrikation von Natriumdicarbonat (Pechiney) 639. Mond's Schwefelregeneration (Schäppi) 734.

Gewinn. von Magnesia (Closson) 16. Verarbeitung Stafsfurter Salze 352. Zers. von Kalium- und Natriumsalzen (Humfrey) 591. Rotieröfen für Darst. von schwefelsaurem Kali und Natron (Pease, Jones und Walsh) 639. Darst. von Wasserglas (Sponnagel) 688. Verarbeitung von Kaïnit (Boeckel) 751.

Zers. von Schwefelcalcium durch Chlocralcium (Lunge und Billitz) 261. Zers. von Natronsalpeter (Lunge und Villavecchia) 262. Zersetzbarkeit von Natriumsulfat durch Calciumdicarbonat (Lunge, G. und Schoch, R.) 263. Bauxit (Iwan) 575.

Bereitung von Di- und Tricalciumphosphat (Hills) 591. Fabrikation von schwefligsaurem Kalk (Powell) 639.

Darst. von kaustischer Magnesia aus Chlormagnesium (Ramdohr) 640.

Reinigung der schwefelsauren Thonerde (Chadwick, W. und Th. und J., und Kynaston) 16. Neutrale Verbb. von Aluminium- und Zinksulfat für die Papierfabrikation (Fischer, R. A.) 591. Fabrikation einer löslichen Cerverb. für medizinische Zwecke (Mackay) 607. Gewinnung von Thonerdehydrat und eventuell Alkalien aus natürlichen Thonerdesilicaten (Müller, H.) 608. Fabrikation von Magnesia (Twynam) 720. Industrieller Wert des rohen Alaunsteins von Tolfa (Guyot) 830. Darst. von Kieselsäure aus den Hohofenschlacken (Sander) 687.

Metallurgie.

Fabrikation von Bleiweifs (Lewis) 607.

Allgemeines.

Anwendung der magnet-elektrischen Maschinen in der Metallurgie (Meidinger) 238.

Eisen.

Eisen und Stahl im Altertum (Frantz, A.) 536.

Festigkeit von Eisen und Stahl (Gautier) 263. Lage der Eisenindustrie von Steiermark und Kärnten (Tunner, v.) 734. Darst. des Eisens (Tunner, v.) 734.

Darst. von dichtem und blasenfreiem Gufs (Glöckner) 208. Theorie der Manganhochöfen (Ledebur) 239. 254. 271. 733. Entschwefelung des Roheisens (Rollet) 351. Verwendung von Siliciumeisen zu Gefäfsen für Mineralsäuren (Uelsmann) 720.

Ofen zum Tempern (Nehse) 272.

Einflufs der Compression auf die Härte des Stahls (Lan) 536. Härte des Stahls durch Druck (Clémandot) 574. Martinprozefs (Kupelwieser) 579. Resultate der Stahldarstellung aus phosphorhaltigem Roheisen (Delafond) 667. Martinprozefs mit Erzen (Ehrenwerth, J. v.) 830. Einflufs von Schwefel und Kupfer auf Stahl (Wasum 666. Stahlerzeugung (Thomas und Gilchrist) 667. (Ehrenwerth, v.) 667. Darst. von Stahl und Flufseisen aus phosphorreichem Roheisen (Hupfeld) 734. Stahlerzeugung aus Phosphorgufseisen nach Thomas Gilchrist (Vorbach) 830. Wolframstahl 783.

Entphosphorung von Eisen (Denby) 32. Entphosphorung des Roheisens im Bessemer-Converter (Walrand) 536. Gewinn. von Vanadinpräparaten (Witz und Osmond) 569. Entphosphorung des Eisens (Rheinische Stahlwerke und Hörder B. und H. Verein) 640. Herstellung basischer Ofenfuttermaterialien (Jungmann und Uelsmann) 751.

Übrige unedle Metalle.

Abrosten der Zinkblende (Kosmann) 663.

Ferromanganerzeugung (Lederer) 351.

Fabrikat von Nickellegierungen (Garnier) 591.

Britische Zinnindustrie 48.

Entkupfern des Werkbleies (Schertel) 570.

Reinigung arsenhaltigen Kupfers (Garnier) 263. Hunt-Douglas-Prozefs zur Kupferextraktion 684.

Edle Metalle.

Reduktion von Silbererze durch Wasserstoff (Laur) 571. Gewinn. von Silber, Kupfer und Blei aus Erzen (Macay) 607. Gold in deutschen Silbermünzen (Dannenberg) 751. (M.) 799.

Gutzkow's Verfahren der Goldscheidung in Californien 508. Rössler's Verfahren zur Abscheidung von Gold, Silber, Blei und Kupfer aus Schwefelmetallen 543. Fortschritte der Gold- und Silbergewinnung in den Vereinigten Staaten (Egleston) 571. Wirkung von Holzkohle auf Goldchloridlösung (König) 456.

Verarbeitung der Metalle.

Neues Weifsmetall von Mewburn 416. Patinabildung (Weber, R.) 571. Unoxidierbare Legierungen (Villier, de) 720. Wolframstahl 783.

Argentine (Puscher) 540.

Verkupferung von Gufseisen (Mignon und Rouart) 264. Verkupferung von Gufseisen und Stahl (Weil) 264. Platinierung (Hager) 384. Galvanoplastik (Bouilhet) 461. Nickel-Galvanoplastik (Boudreaux) 495. Galvanisieren und Vernickeln des Eisens 541.

Metalle mit Schwefelblei und Bleiglanz zu überziehen (Reynolds) 640.

Cemente, Kitte, Bau-Materialien.

Tripolith (Petersen) 264. Prüfung amerika-

nischer Thonerde auf ihre Feuerbeständigkeit 463. Konstitution der Cemente (Lechatelier) 536. Löslichkeit des Calciumaluminats in Wasser (Landrin) 537. Cement widerstandsfähig zu machen (Puscher) 573.
Fufsbodenkitt 64. Kitt für Leitungsröhren 784.

Zuckerfabrikation.

Melassengallerte (Neumann) 12. Auffindung von Zuckerstärkesirup in Zuckermelassen (Casamajor) 61. Untersuchung von Rübenprefslingen und von ausgelaugten Rübenschnitzeln (Belohoubeck) 264. Aussüfsen von Saturationsschlamm (Schiller) 264. Drehungswirkung der Glykose und des Traubenzuckers (Wiley) 264. Technik des Verfahrens zur Darstellung von Strontianzucker (Scheibler) 265. Zuckerfabrikation 412. Darst. von Zuckerkalk aus Melassekalk (Klinghammer) 591. Raffinieren von Zuckersaft etc. (Gawalowski, Trabitsch und Teichmann) 591. Darst. von Melassekalk (Pieper) 639. Darst. und Verwendung von gipsfreier mit phosphorsaurem Kalk gesättigter Phosphorsäure (Rose) 640. Flüssiger Raffinadezucker (Sachsenroeder und Gottfried) 672. Zuckergehalt der Rüben (Stammer) 734. Verteilung des Zuckers in der Rübe (Marek 734. Melassenosmose (Schiller) 830.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Umwandlung von Holzmasse in Glykose und Alkohol; Apparate dazu (Danziville) 32. Spiritusfabrikate aus Kartoffeln und Schlempe (Wassmus) 367. Furfurolgehalt gegorener Flüssigkeiten (Forster) 380. Reinigen von Spiritus durch Ozon (Eisenmann) 427. Einflufs der Invertierung auf die Gärung des Rohrzuckers (Bauer) 537. Mitdämpfen der Zuckerrübe beim Verarbeiten der Kartoffeln in Brennereien (Pecold) 537. Fabrikation von Spiritus (Gaan) 591. Fabrikation von Alkohol (Porion und Mehay) 639. Spiritusfabriken (Kruis) 830.

Wein.

Böhmische Weine (Deyl) 12. Freie Säuren im Wein (Kayser) 12. Einflufs der Trester auf den Wein und über Beerfässer (Nessler, J.) 265. Konservieren der Weine mit Salicylsäure) 265. Wein vom Jahr 1879 (Musculus und Amthor) 537. Künstlich gefärbte Rotweine (Pastrovich) 538. Zulässigkeit der gegipsten Weine (Nencki) 538. Schweflige Säure im Wein (Liebermann) 538. Klärung der Moste zur Champagnerfabrikation (Jean) 538. Die Analyse des Weins (Fleck) 734. Einw. von Wein auf Kaolin (Kayser) 734.

Bier.

Malzen der Gerste (Mills und Pettigrew) 72. 266. Fabrikation von Hefe (Haig) 591. Zusammens. sogenannter deutscher Porter- oder Gesundheitsbiere (Geissler) 653. Darst. von geruchlosem Brauerpech (Streng) 688. Biergärung (Chodounsky) 830. Eiweifskörper aus Malz (Moritz und Hartley) 830.

Andere.

Fabrikation von Backpulver (Horsford) 591.

Organische Präparate.

Darst. von Essigäther (Heppe) 303. Darst. von Essigsäure (Wünsche) 367. Anästhetikum (Edison) 448. Darst. von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd (Jacobsen) 591. Extraktion des Tannins (Gondolo) 591.

Nahrungsmittel.

Bereitung des Fromage de Brie (Störk) 208. Kroatisches Hungerbrot (Janecek) 266. Nahrungsmittel (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538. Veränderungen konservierter Milch (Loew) 734. Fleischextrakt (Niederstadt) 734.
Darst. von Konservesalz (Chemische Fabrik „Eisenbüttel“) 16. Eindringen der Hitze in das Fleisch bei der Zubereitung (Wolffhügel, v., und Hüppe) 267. Analyse eines Konservesalzes (Stolba) 533. Konservierung des Fleisches (Geittel) 571. Sinodor 576. Russiseher Käse (Kalantaroff) 830.

Färberei.

Beizmittel und Farben.

Ersatz für Albumin (Hofmeier) 718. Salpetersäure- und Salpetrigsäureäther aus Zucker (Bonneville) 751.
Bleichen der Seide (Palangié und Bédu) 416. Bleichen von Baumwolle (Engeler) 448. Bleichverfahren (Dobbie und Hutcheson) 571.
Rhodanverbb. zum Zeugdruck (Gleuck) 73. Anwendung der Elektrolyse in Färberei und Druckerei (Goppelsröder) 571. 607 Studium der Färberei (Decaux) 607.

Teerfarben.

Darst. von künstlichem Alizarin (zwei Patente) (Domeyer und Marzell) 32. Toluolrot und Xylolrot von Coupier (Rosenstiehl) 73. Neue Klasse von Farbstoffen (Koechlin und Witt) 267. Lösliches Alizarinblau 320. Verfahren zur Gewinn. von Anthracen aus Steinkohlenteer (Warren) 367. Xyliponceau (Lauber und Grabowski) 494. Herstellung türkischroter Farblacke (Müller-Jacobs) 667. Darst. von Farbstoffen (Salzmann und Krüger) 672. Indophenol

(Pabst) 735. Darst. von Farbstoffen (Bindschedler und Busch) 736.

Pflanzen- und Tierfarben.

Gewinn. von Gerbsäure- und Farbholzextrakten durch Dialyse (Kohlrausch) 607.

Mineralfarben.

Farbrikation des Zinnobers in China (Maccallum) 267. Darst. von Ultramarinwaschblau (Egestorff) 448. Darst. von Rotfarbe bei der Antimongewinn. (Cookson und Co.) 494. Darst. von Zinkweiſs (Freemann) 591. Farbstoffe (Sachs) 640. Erdfarben von Klein- und Groſs-Horousan und Straka (Lykora) 830.

Anstrichfarben, Lacke.

Anstrichmasse (Dehnicke) 32. Darst. von Kopallack (Duroux) 48. Lack- und Firniſsbereitung (Grey) 591. Darst. von schwarzen Buchdruckfarben (Günther) 591. Erzeugung von elastischem Lack (Marquardt) 607. Universalmalerfarbe (Streuli & Co.) 688. Darst. von satinirfähigem Anstrichen für Pappen etc. (Bauer) 736. Anstrichmasse für Schiffe, submarine Bauwerke etc. (Benedikt, B. G. und F. L.) 736. Anstrich für Holz und Stein 816. Abziehmasse für Hektographen 816.

Photographie.

Salicylsäure als Entwickler 48. Schmelzen des Glases (Reese) 128. Ferrooxalatcitrat-Entwickler (Abney) 268. Lichtdruck (Kavčič) 268. Chlorsilber, Gelatineplatten für Diapositive (Wilde) 350. Obernetter's Verfahren zur Bereitung von Bromsilbergelatine 687.

Brennmaterialien.

Kohle.

Gehalt der Steinkohlen an Schwefel (Drown) 734.

Petroleum.

Explosion von Petroleum etc. (Weber) 12. Festes Petroleum (Johanson, E.) 74. Das Petroleum begleitende und aus Schlammvulkanen geworfene Wässer (Potylizin) 830. Petroleumkoks (Lidoff) 830.

Gasfabrikation.

Darst. von Wassergas (Dehaynin) 32. Apparat zum Destillieren kohlen- und wasserhaltiger Stoffe (Despecher) 32. Neuerungen in der Leuchtgasbereitung (Kromschröder) 607. Reinigung von Gas (Lees) 607. Reinigung von Steinkohlengas (Walker) 720. Apparat zur Trennung des Ammoniakwassers von Teer (Berlin-Anhaltische Aktien-Gesellschaft) 736. Ammoniakgewinn. aus Teerwässern (Sebor) 831.

Heizung.

Rauchverbrennung bei Feuerungsanlagen (Scheide) 48. Ausnutzung der Brennstoffe in Lokomotiven (Fischer, F.) 74. Ausnutzung der Brennstoffe in Dampfkesselfeuerungen (Fischer, F.) 74. 97.

Beleuchtung.

Explosionsgefahr für Gas (Mallard) 268. Beleuchtungsmittel (Rüdorf) 269. Albocarbonlicht (Pattinson) 538.

Zünd- und Sprengstoffe.

Freiwillige Entzündung bengalischer Flammen (Cloüet) 74. Chemische Theorie des Schieſspulvers (Debus) 538. 620. Darst. von Sprengstoffen (Hellhoff) 592. Neue Sprengmittel 47. Bereitung von Cellulosepapier (Lanfrey und Renard) 607. Explosivstoffe (Mackie) 607. Explosivstoffe (Nobel) 608. Explosivstoffe (Punshon) 640. Regulierung der Explosion von Kaliumchloratenthaltenden Explosivstoffen (Sattison) 687.

Fette.

Apparat zur Reinigung von Ölen und Fetten (Combert) 16. Darst. fester Fettsäuren (Müller-Jacobs) 384. Zusammens. amerikanischer Fette (Richardson) 734.

Elaïnkernseife 272.

Schmiermittel (Drechsler) 48. Vaseline 320. Gummischmiere für Treibriemen 766.

Faserstoffe.

Verzinnen von Lein- und Baumwollenwaren, sowie von Papier 639.

Harze, ätherische Öle etc.

Behandlung von Kautschuk (Gerner) 591. Ersatzmittel für Guttapercha (Mourlot) 608.

Leder und Gerberei.

Verlust der Gerbmaterialen an Tannin (Müntz und Schön) 74. Fett- und Fettsäuregehalt von Futterleder (Fleck) 75. Schwarzfärben von Leder (Sörensen) 687. Wasserdichtmachen von Häuten (J. und C. Ballatscheano und Trenk) 736.

Verschiedenes.

Löschpapier 622.

Tinte zum Schreiben auf Glas 47. Unverbrennliche Gewebe 411. Apparat zur Wegschaffung übelriechender Dämpfe (Jaroslawski) 591. Reinigung arsenhaltiger Fabrikabgangswässer (Möller, K., und Th.) 607. Apparate zur Filtration von Gasen und Dämpfen (Möller, K.)

608. Ersatz für Fischbein (Nutter) 624. Darst. von Schmirgelscheiben (Pearson, Whitestone und Gabbius) 639. Haar) färbemittel (Riess) 640. Flüfsige Kohlensäure als Löschmittel (Raydt) 671. Darst: von künstlichen Mühlsteinen, Schleifsteinen und Walzen (Steuer) 688. Fabrikation von künstlichen Dünger (Bolton und Wanklyn) 751.

Statistisches.

Blei- und Silberproduktion Deutschlands (Landberg) 190. Berg- Hütten- und Salinenproduktion in Bayern im J. 1879—80. 272. Kupfer in Grofsbritannien 303. Bergwerks- und Salinenproduktion Preussens 95. 316. Montanproduktion Deutschlands 1881. 398. Roheisenproduktion in England und Deutschland (Weinlig) 415. Zinkproduktion Europas im J. 1880. 479. Produktion von Bessemerstahl 462. Kohlenproduktion Frankreichs 1880—81. 479. Bergwerksbetrieb in Österreich im J. 1880. 492. Bergwerksproduktion in Grofsbritannien 1880. 493. Bergwerks- und Hüttenproduktion Österreichs im Jahre 1881. 622. Zinkproduktion der Rheinischen und Belgischen Hütten 666. Kalifornisches Quecksilber (Randol) 671. Berg- und Hüttenproduktion in Preufsen 765.

№ 1. **Chemisches Central-Blatt.** 4. Januar 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

K. Zuk, *Das Flüssigkeitsvolum als Funktion der Temperatur bei konstanter Dichte.* Avenarius hat (Bull. de l'Akad. imp. des Sc. de St. Pétersb. **10.** 697) für gewöhnlichen Äther die Richtigkeit der Formel

$$v = a + b \log (\tau - t)$$

bewiesen, worin v = Volum bei der Temperatur t^0, τ = absolute Siedetemperatur, a und b = durch den Versuch ermittelte Konstante. Alle Volume wurden bei konstantem Drucke mittels der Elastizität der Ätherdämpfe bei absoluter Siedetemperatur bestimmt. Um zu sehen, ob sich auch andere Flüssigkeiten so verhalten, unternahm Vf. die analoge Untersuchung von Äthylalkohol. Die Dampfelastizität bei der absoluten Siedetemperatur beträgt für letzteren nach Sajoncewsky 62,1 Atm. (Beibl. zu Wied. Ann. 1879. 742). Siedep. = 77,4° bei 738,3 mm, spez. Gew. = 0,80614, absol. Siedetemperatur $\tau = 233{,}7^0$. Die Bestimmung der Konstanten ergab für das Volum in 100 Kubik-Einheiten den Wert

$$v = 220{,}59 - 50{,}91 \log (233{,}7^0 - t^0) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Die erste Rubrik weist die Temperaturen, die zweite V_b die gefundenen Volume, die dritte V_r die nach der Formel (1) berechneten Volume auf:

t	V_b	V_r	t	V_b	V_r
0°	—	—	168,2	127,60	128,13
26,2	102,86	102,63	169,8	129,14	128,67
30,2	103,12	103,06	173,1	129,71	129,84
32,5	103,36	103,31	174,8	131,17	130,47
63,3	107,03	106,98	181,0	133,87	132,93
78,3	108,96	109,03	187,1	136,36	135,65
101,7	112,50	112,63	190,5	138,15	137,33
124,3	116,67	116,79	193,9	140,29	139,14
132,5	118,28	118,51	200,5	143,98	143,15
140,2	120,04	120,26	202,9	144,19	144,81
145,5	121,50	121,55	204,4	144,74	145,91
150,6	122,91	122,86	211,6	152,28	152,15
166,2	127,10	127,49	218,5	159,83	160,43

Die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen so überein, daſs die Formel (1) als das obige Gesetz für den Äthylalkohol ausdrückend angesehen werden kann. (Z. russk. chim. obsc. **13.** [2.] 239—41. Mai 1881. [25. Nov. 1880.] Phys. Labor. der St. Wladimir-Universität.)

O. E. Straus, *Kritische Temperatur des Wassers.* Die aus Versuchen mit einem Gemenge von Alkohol und Wasser (Z. rusk. chim. obsc. **12**. [2.] 207) abgeleitete Formel kann auch für Gemenge einiger Flüssigkeiten verallgemeinert werden, wobei sie folgende Form annimmt:

$$T = \frac{\alpha t_1 + \beta t_2 + \gamma t_3 + \ldots + \omega t_n}{\alpha + \beta + \gamma + \ldots \omega},$$

wo T die kritische Temperatur des Gemenges, t_1, t_2 . . . t_n die kritischen Temperaturen der in die Mischung eintretenden Flüssigkeiten, α, β, γ . . . ω die Volume der gemischten Flüssigkeiten bedeutet. Die Bestimmung der kritischen Temperaturen der Alkohol-Wasser-Mischung ermöglichte die Berechnung der kritischen Temperatur des Wassers, sie beträgt 370° mit dem möglichen Fehler ±5°. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. [2.] 270. Mai. [31.* März.])

Berthelot, Ueber die *Grenzen der Elektrolyse.* Die Anwendung der von Joule und Favre aufgefundenen Gesetze zwischen den elektromotorischen Kräften und den Verbindungswärmen der Metalle stöfst bei der Elektrolyse der Salze auf grofse Schwierigkeiten, besonders wenn es sich um sekundäre Reaktionen und um eine genaue Feststellung der Summe aller Energien handelt, welche an der Elektrolyse teilhaben. Der Vf. hat deshalb eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen er blofs den Anfang der Erscheinung ins Auge fafste, bevor die Zusammensetzung der Lösungen eine wesentliche Änderung erlitten hat. Die Physiker nehmen gegenwärtig an, dafs die Elektrolyse des Kaliumsulfats KSO_4 nach denselben Regeln erfolgt, wie die des Kupfersulfats. Die Schwefelsäure und der Sauerstoff wandern zum positiven, und das Metall zum negativen Pole. Wenn das Metall das Wasser nicht zersetzt, so schlägt es sich auf der Elektrode nieder; im andern Falle tritt statt seiner Sauerstoff auf. Dies ist z. B. beim Kaliumsulfat der Fall. Nun läfst sich die für den Eintritt der Elektrolyse notwendige elektromotorische Kraft auf Grund von drei verschiedenen Auffassungen beobachten.

1. Man kann annehmen, dafs die elektromotorische Kraft hinreichend grofs sein mufs, um das Kalium abzuscheiden, und dafs die Reaktion dieses Metalls auf das Wasser eine sekundäre Erscheinung ist, welche nicht an der zur Erzeugung des elektrischen Stromes nötigen Arbeit beteiligt ist. In diesem Falle würde man zur Zersetzung:

$$KSO_4 \text{ gelöst} = SO_3 \text{ gelöst} + O + K = -98 \text{ cal}$$

nötig haben, welche Wärmemenge erst durch vier Daniell'sche Elemente, ja sogar durch etwas mehr geliefert wird.

2. Man kann andererseits annehmen, dafs die notwendige elektromotorische Kraft wenig von der differiert, welche zur Zersetzung des Wassers, oder besser der verdünnten Schwefelsäure nötig ist, wobei ebenfalls Sauerstoff und Wasserstoff entwickelt werden, während die Zersetzung des Salzes in Säure und Base sich nur auf einen Bruchteil des Salzes erstreckt. Dieser Kraft würden 34,5 cal entsprechen.

3. Endlich kann man von der Voraussetzung ausgehen, dafs zugleich eine vollständige Zersetzung des Salzes und des Wassers eintritt, indem sich am positiven Pole Schwefelsäure und Sauerstoff, und am negativen Kali und Wasserstoff abscheiden, von denen die ersten beiden sich nur zum geringen Teil (durch Diffusion) wieder verbinden, welcher seiner Geringfügigkeit wegen bei der Berechnung aufser Betracht bleiben kann. Hiernach würde sich die ganze Arbeit, welche zur Trennung der Base und Säure nötig ist, ihrer ganzen Menge nach zu der unter 2. entwickelten addieren. $KSO_4 + HO$ liefert also:

$$\left.\begin{array}{l} HSO_4 \text{ verdünnt} + O \\ KO \text{ verdünnt} + H \end{array}\right\} \begin{array}{l} + \text{Pol}, \\ - \text{Pol}, \end{array}$$

wobei die absorbierte Menge gleich = 50,2 cal ist. Die Zahl ergibt sich durch Addition der zur Zersetzung des Salzes in Base und Säure nötigen Wärmemenge (15,7 cal) zu derjenigen, welche zur Zersetzung des Wassers erforderlich ist (34,5 cal).

Durch den Versuch wird nun die dritte Ansicht verificiert, denn wenn man in eine Lösung von Kaliumsulfat zwei aus kurzen Platindrähten bestehende Elektroden, welche in Glasröhren eingeschmolzen sind, senkt, so wird durch folgende galvanische Kompositionen kein Gas entwickelt.

2 Zn-Pt-Elemente* (äquivalent 38 cal),
2 Daniell-Elemente (äquivalent 49 cal),
2 Zn-Pt-Elemente + 1 Zn-Cd-Element (äquivalent 46 cal).

* Ein Element in verdünnte Schwefelsäure getaucht, ist gleich 19 cal. Dieses Element wird der Polarisation ausgesetzt, was besondere Vorsichtsmafsregeln erfordert. — Ein Daniell-Element entspricht 24—26 cal, je nach der Konzentration. Die von dem Vf.

Es bedarf also einer gröfseren elektromotorischen Kraft als der zur Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure nötigen (34,5 cal). Dagegen tritt Gasentwickelung an beiden Polen ein, wenn man folgende Kombinationen anwendet:

3 Zn-Pt (57 cal)
2 Zn-Pt + 2 Zn-Cd (54 cal)
2 Daniell + 1 Zn-Cd (57 cal)
1 Daniell + 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (51,5 cal).

Man sieht, dafs die Grenze der elektromotorischen Kraft derjenigen Arbeit entspricht, durch welche sowohl das Salz als auch das Wasser zersetzt werden (+ 50,2 cal). Diese ist durchaus verschieden von der zur Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure nötigen. Der Vf. hat dieses Resultat weiter bestimmt, indem er als positive Elektrode eine Kupferplatte nahm. In diesem Falle entwickelt sich kein Sauerstoff, sondern er verbindet sich mit dem Kupfer zu Kupfersulfat, wobei + 28,2 cal entwickelt werden; um diese Menge vermindert sich die elektrolytische Arbeit, welche sich also auf + 50,2 — 28,2 = + 22,0 reduziert. Wenn überdies noch Abscheidung von Kalium einträte, so würde man — 76 haben, dagegen — 6,3, wenn einfach nur Zersetzung von Wasser stattfände. In der That entwickelt sich kein Gas mit 2 Zn-Cd (16 cal) oder 1 Zn-Pt (19 cal); dagegen kann man eben den Eintritt einer schwachen Gasentwickelung beobachten mit 1 Daniell (24,5 cal) oder 3 Zn-Cd (24,9 cal) oder 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27 cal). Die Trennung in Säure und Base addiert sich also noch zur Zersetzung des Wassers. Wendet man Zink als positive Elektrode an, so entsteht Zinksulfat, wobei + 53,5 cal entwickelt werden. Sollte sich hierbei Kalium abscheiden, so müfste man — 44,5 cal haben, dagegen bei der Zersetzung in Säure und Base + 3 cal. Nur das letztere Resultat wird durch den Versuch bestätigt, denn es genügt, die beiden Elektroden durch einen Platindraht ohne Einschaltung einer Säule zu verbinden, um Wasserstoff auftreten zu sehen. Man kann diese Theorie noch einer Kontrolle unterwerfen, indem man das Quecksilber als negative Elektrode benutzt, wodurch sich bekanntlich das Kalium als Kaliumamalgam abscheidet. Der Vf. hat gefunden, dafs dies nicht eintritt, wenn man galvanische Kombinationen anwendet, welche eben nur die zur Elektrolyse des Kaliumsulfates nötige Kraft liefern. Mit 6 und selbst mit 4 Daniell (98 cal) erhält man ein Amalgam, welches mit Salzsäure Wasserstoff entwickelt. Mit 3 Daniell · (73,5 cal) ist die Erscheinung eben an ihrer Grenze, und es bedarf grofser Aufmerksamkeit, um das Auftreten von Gasbläschen an der Trennungsfläche von Quecksilber und Säure zu beobachten. Mit 2 Daniell + 1 Zn-Pt (68 cal) tritt noch Elektrolyse ein, aber keine Bildung von Kaliumamalgam. Diese Kraft ist demnach ausreichend, um das Salz in Säure und Base zu trennen, nicht aber zur Bildung von Amalgam. Nun entspricht dieser Grenzwert genau demjenigen, welchen die Theorie verlangt, unter der Voraussetzung, dafs man der Bildungswärme des flüssigen Kaliumamalgams (+ 25,7 cal) Rechnung trägt; hierdurch erniedrigt sich der Wert der elektromotorischen Kraft auf 98 — 25,7 = 72,3 cal, welche Zahl zwischen 73,5 und 68 liegt. Die ganz kürzlich (**81.** 737) mitgeteilten Beobachtungen von Tommasi über die Elektrolyse des Wassers durch ein einziges Volta'sches Paar erklären sich sehr gut, wenn man der Summe der dabei auftretenden Energien Rechnung trägt. Wenn an der negativen Elektrode sich der Wasserstoff entwickelt, sobald die negative Elektrode aus einem Metall besteht, welches sich unter dem Einfluss des elektrischen Stromes verbinden kann, so geschieht dies infolge der supplementären Energie, die aus der Oxydation des Metalles unter Vereinigung des gebildeten Oxydes mit der betreffenden Säure resultiert. Wird z. B. Kupfer als positive Elektrode angewendet, so oxydiert es sich und verwandelt sich in Sulfat unter Entwickelung von 28,2 cal. Die Zersetzung des angesäuerten Wassers beansprucht demnach nur noch 34,5 — 28,2 = + 6,3 cal, eine Menge, welche weit unter derjenigen steht, die durch Auflösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird (+ 19 cal). Diese Menge steht selbst unter der elektromotorischen Kraft eines Zinkcadmium-Elementes (8,3 cal), und in der That hat Vf. gefunden, dafs dieses Paar zur Zersetzung des angesäuerten Wassers ausreicht, wenn die positive Elektrode aus Kupfer besteht. Vf. unterwarf noch andere Sulfate einer Prüfung. Die Elektrolyse des Magnesiumsulfats $MgSO_4$ verlangt — 90,4 cal, bez. — 50,0 cal oder — 34,5 cal, je nachdem das Salz unter Entwickelung von Sauerstoff und Wasserstoff in Metall oder in Magnesia und Säure gespalten wird, oder nur eine einfache Wasserzersetzung eintritt. Der Versuch zeigt, dafs man keine Gasentwickelung beobachtet mit 2 Zn-Pt (38 cal); oder 2 Daniell (49 cal); oder 2 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (46 cal); wohl aber mit 3 Daniell (73,5 cal); 3 Zn-

---

angewendeten Elemente hatten 24,5 cal. Ein Zinkcadmiumelement ist gleich 8,3 cal, wenn jedes Metall in sein eignes Sulfat taucht.

Pt (57 cal); 2 DANIELL + 1 Zn-Cd (57 cal); 2 Zn-Pt + 2 Cd-Zn (54 cal). Das Resultat aber ist dasselbe, wie für das Kaliumsulfat.

Das Zinksulfat $ZnSO_4$ verlangt unter den obigen Voraussetzungen — 53,5, bez. — 46,2 cal oder — 34,5 cal. Der Versuch ergiebt, daſs keine Gasentwickelung eintritt mit 2 Zn-Pt (38 cal) oder 2 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (46 cal) oder 1 DANIELL + 1 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (51 cal). Dagegen erfolgt Abscheidung von Sauerstoff und Zink mit 3 DANIELL (73,5 cal) oder 3 Zn-Pt (57 cal), oder 2 DANIELL + 2 Zn-Cd (65 cal) und selbst mit 2 DANIELL + 1 Cd-Zn (57 cal). In denjenigen Fällen, wo die Elektrolyse eintritt, bemerkt man unter aufmerksamer Beobachtung zuerst einige Blasen Wasserstoff, doch hört diese Entwickelung alsbald wieder auf. Der Hauptvorgang bei der Elektrolyse ist hier die Abscheidung des Metalles an dem einen, und der Schwefelsäure und des Sauerstoffs an dem andern Pole; d. h. die elektrolytische Arbeit entspricht der Zersetzung in Säure und Base plus der Zersetzung der letztern in Metall und Sauerstoff. Nimmt man als positive Elektrode ein Kupferblech, so tritt Abscheidung von Zink mit einem DANIELL ein, ein paradoxes Resultat, da die beiden chemischen Reaktionen völlig identisch sind, allein die geringste Differenz in der Konzentration der Flüssigkeit genügt zur Erklärung. Das Kadmiumsulfat $CdSO_4$ verlangt — 45,1, bez. — 46,4 oder — 34,5 cal je nachdem die Zersetzung bis zum Metall oder bis zur Trennung in Säure und Base unter Wasserstoffentwickelung geht, oder bloſs das Wasser zersetzt wird. In der That tritt eine sichtbare Elektrolyse mit 1 Zn-Pt (19 cal); oder 1 DANIELL (24,5 cal) oder 2 Zn-Pt (38 cal) nicht ein. Man beobachtet eine begrenzte Reaktion mit 2 DANIELL (49 cal) oder 2 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (46 cal); eine deutlich sichtbare mit 2 DANIELL + Cd-Zn (57 cal); 3 DANIELL (73,5 cal); durch diese Reaktion wird am positiven Pol Sauerstoff und am negativen Cadmium ausgeschieden.

Das Kupfersulfat $CuSO_4$ verlangt —28,2, bez. —43,7 oder 34,5 cal. Der Versuch ergiebt keine Gasentwicklung und keine Metallabscheidung mit 1 Zn-Pt (19 cal) oder 1 DANIELL (24,5 cal) oder 3 Cd-Zn oder 1 Zn-Pt + 1 Cd Zn (27 cal); dagegen tritt Abscheidung von Kupfer und Entwickelung von Sauerstoff ein mit 2 DANIELL (49 cal); 2 Zn-Pt (38 cal); 1 Zn-Pt + 1 Cd-Zn (35 cal); 1 DANIELL + 1 Zn-Cd (32,5 cal). Man sieht hieraus, daſs es zur Beurteilung eines jeden Falles genügt, die Reihenfolge der elektrolytischen Reaktionen und die zur Ingangsetzung derselben nötigen Energien festzustellen. Einige Chemiker haben geglaubt, daſs die Kenntnis der letztern vielleicht ein neues Licht auf die seit langer Zeit schwebende Frage über die Analogie der Oxysalze und Haloidsalze zu werfen geeignet ist. Indem sich z. B. das Chlorkalium KCl mit dem Kaliumsulfat $K(SO_4)$ vergleichen läſst. Auf den ersten Blick scheinen die obigen Versuche einer solchen Vergleichung entgegen zu stehen, weil die durch die geringste elektromotorische Kraft bewirkte Reaktion nicht genügend ist, um aus dem Kaliumsulfat Kalium abzuscheiden, sondern das Salz nur in Säure und Base spaltet. Um in die nähern Erörterungen dieser Frage eintreten zu können, teilt Vf. Versuche über die Elektrolyse des Chlor-, Brom- und Jodkaliums mit. Die Zersetzung des gelösten Chlorkaliums in gasförmiges Chlor und metallisches Kalium Cl + K absorbiert —100,8 cal; wenn das Kalium aber durch Wasserzersetzung Kali und Wasserstoff bildet, so ergiebt dies eine Wärmeentwickelung von 82,3 — 34,5 = + 47,8 cal; bleibt das Chlor gelöst, in welchem Falle es verschiedene sekundäre Wirkungen (Bildung von Sauerstoff, von Oxysäuren, von Wasserstoffsuperchlorid etc.) ausübt, die bis zu 5 oder 6 cal entwickeln, so ergiebt dies eine Wärmeentwickelung von 53 bis 54 cal. Demgemäſs reduziert sich die Summe der zur Elektrolyse nötigen Energieen auf 46 bis 47 cal, welche Zahl sich noch mehr erniedrigt, wenn die Platinelektroden angegriffen werden. Es handelt sich hier also um die Entscheidung zwischen 100,8 und 46,8 cal. Die Versuche lieſsen keine Beobachtung mit 1 DANIELL (24,5 cal), 2 Zn-Pt (38 cal), 1 DANIELL + 2 Zn-Cd (40,5 cal), wohl aber mit 3 Zn-Pt (57 cal), 2 DANIELL (49 cal), 1 DANIELL + 3 Zn = Cd (49 cal), 2 Zn = Pt + 1 Cd = Zn (46 cal) zu. Man sieht hieraus, daſs die Elektrolyse des Chlorkaliums nicht die Abscheidung von Kalium verlangt, sondern dass sie äquivalent ist der Bildung von Kali und von Salzsäure (+ 13,7 cal), verbunden mit der Zersetzung* der letztern (+ 33 cal), im ganzen + 46,7 cal. Diese Elektrolyse ist demnach der des Kaliumsulfates gleich.

Die zur Zersetzung von reinem Bromkalium nötige elektromotorische Kraft wurde gleich 40 cal gefunden, was nahezu der Zersetzung in Brom und Kalium (91 cal) minus der Regeneration des Kalis (47,5 cal) und der wahrnehmbaren Bildung eines Perbromides (etwa 2 cal) entspricht. Für Fluorkalium wurde die Grenze etwas über 50 gefunden, welcher Wert der Abscheidung von Kali und Fluorwasserstoff (16,5 cal) plus der Entwickelung von Wasserstoff

* Die Elektrolyse der verdünnten Salzsäure beginnt mit einer elektromotorischen Kraft von etwa 33 cal, welche ein wenig geringer erscheint, als diejenige, durch welche die verdünnte Schwefels. zersetzt wird. Nun aber ist jener Wert gleich 39,3—6, wo 39,3 der Zersetzung in Wasserstoff und Chlor und 6 den sekundären Wirkungen des letztern entspricht.

und Sauerstoff aus Wasser (34,5 cal) entspricht. Die für Jodkalium erhaltenen Zahlen sind um so entscheidender, je mehr sie von den bei der Elektrolyse des Chlorkaliums sich ergebenden abweichen. 1 Zn-Pt (19 cal) oder 1 DANIELL (24,5 cal) entwickeln kein Gas, aber 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27 cal) scheiden Wasserstoff und Jod ab. Nun verlangt die Spaltung in K + J fest: —74,7 cal, welcher Wert durch die Umwandlung des Kaliums in Kali auf —27 cal erniedrigt wird. Dies wird durch den Versuch bestätigt, indem jene Zahl die Summe der Zersetzung des Salzes in Kali und Jodwasserstoff (13,7 cal) und des letztern in Jod und Wasserstoff (13,2 cal) repräsentiert. Es ergibt sich hieraus, daſs die Elektrolyse der Haloidsalze genau denselben Charakter hat, wie die des Kaliumsulfats. In einem Fall, wie im andern liegt die zur Zersetzung nötige geringste Energie weit unterhalb derjenigen, welche für die Abscheidung eines Alkalimetalles erforderlich ist. Durch welches Schema man auch die Elektrolyse formulieren möge — sei es unter Annahme einer virtuellen Zersetzung des Kaliumsulfates in Alkalihydrat und Oxysulfion (SO_4), sei es als eine Trennung des Salzes in Base und Säurehydrat, welche ihrerseits fähig sind, Sauerstoff und Wasserstoff zu liefern — so bleibt das Phänomen immer analog der Elektrolyse des Chlorkaliums und des Jodkaliums, indem die Summe der nach beiden Hypothesen berechneten Energieen genau dieselbe ist. Im allgemeinen tritt die Zersetzung aller oben besprochenen Elektrolyten ein, sobald die auf thermischem Wege berechnete geringst nötige Summe von Energien gegeben ist. Diese Summe ergibt sich, wenn man allen während der Passage des elektrischen Stromes vor sich gehenden Reaktionen Rechnung trägt, ohne daſs man nötig hätte, zwischen eigentlichen primären und sekundären Reaktionen zu unterscheiden. (C. r. **93.** 661—668. [7.*] Nov. 1881.)

3. Anorganische Chemie.

Varenne, Ueber ein *Hydrat des Chrombromids.* Wenn man Silberchromat mit Bromwasserstoffsäure behandelt, so erhält man bekanntlich ein Hydrat des Chrombromides, welches in Wasser löslich ist und beim Abdampfen der Lösung grünliche Krystalle bildet. Vf. hat noch ein anderes Hydrat erhalten, indem er bei der Darstellung etwas anders verfuhr. Eine warme konzentrierte Lösung von Kalium- oder Ammoniumtrichromat wurde mit verdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt und entwickelte Bromdämpfe, während sie sich zu gleicher Zeit infolge der Reduktion der Chromsäure bräunte. Hierauf wurde sie bei 0° sich selbst überlassen und schied nach einigen Stunden violette, gut ausgebildete Krystalle ab. Diese lösen sich in Wasser mit grüner Farbe, polarisieren das Licht nicht und bilden Würfel mit Oktaëderflächen. Sie verlieren ihr Wasser bei 110° und gehen bei 200° zuerst in ein grünes Oxybromid, schlieſslich in Chromoxyd über. Die Analyse ergab die Formel $Cr_2Br_3 + 16HO$. (C. r. **93.** 727—28. [7.*] Nov. 1881.)

Varenne, Ueber die *Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die alkalischen Chromate.* Läſst man Chlorwasserstoffsäure auf Trichromate einwirken, so entwickelt sich immer Chlor und man erhält schlieſslich Chromchlorid, gemengt mit mehr oder weniger groſsen Mengen von CrO_2Cl,CrO_3,MO oder $2CrO_3,MCl$. Gleiches findet bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure statt. Diese Oxydation ist eine sehr energische, da die Trichromate, wie man weiſs, nur in salpetersaurer Lösung angewendet werden können. Fluorwasserstoffsäure verhält sich anders. Setzt man zu einer konzentrierten salpetersauren Lösung von Ammoniumtrichromat Fluorwasserstoffsäure und erwärmt gelinde, so scheiden sich nach einigen Minuten schöne, lebhaft rote Nadeln ab. Diese greifen das Glas an und entwickeln mit Säuren Fluorwasserstoff unter Abscheidung von Chromsäure; durch Wasser werden sie augenblicklich zersetzt; beim Erhitzen hinterlassen sie Chromoxyd unter Entwickelung von Fluorwasserstoff. Nimmt man an, daſs die Substitution des Fluors in dem Chromsäuremolekül statt hat, so kann die dadurch entstandene Verbindung, wenn die Substitution nur in einem Molekül eintritt, die Formel $2CrO_3,CrO_2Fl,CrO_3,NH_4O$ haben, welche man auch, wenn man jene Annahme nicht macht, $3CrO_3,NH_4Fl$ schreiben kann. Werden aber 2 Mol. Chromsäure substituiert, so läſst sich nur die Formel $2CrO_2Fl,CrO_3,NH_4O$ schreiben. Die Analyse hat die letztere Annahme bestätigt. (C. r. **93.** 728—30. [7.*] Nov. 1881.)

B. Sreznevsky, *Kohäsion wässeriger Chlorzinklösungen.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 242—45. Mai. [Dec. 1880.] Heidelberg.)

Lecoq de Boisbaudran, *Reaktionen der Galliumsalze.* Schwefelkupfer, aus salzsaurer Lösung gefällt, ist frei von Gallium, nicht aber, wenn es aus essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung gefällt wird. Schwefelmangan und Schwefeleisen reiſsen beträchtliche Mengen Gallium mit nieder; Schwefelsilber ebenfalls, wenn es aus ammoniakalischer Lösung gefällt wird. Schwefelarsen aus essigsaurer Lösung gefällt, ist galliumhaltig, nicht aber, wenn es aus salzsaurer Lösung abgeschieden wird. Die Fällung der Galliumsalze durch überschüssiges Ammoniak oder Schwefelammonium wird durch Zusatz von Wein-

säure verhütet, doch verhindert diese Säure nicht das teilweise Mitniederreifsen von Galliumsulfid mit andern Metallsulfiden. Am meisten geschieht dies durch Schwefelmangan, Schwefelarsen und Schwefeleisen, am wenigsten, wie es scheint, durch Schwefelkupfer. Wenn man eine neutrale Lösung von Galliumalaun bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate in verschlossenen Flaschen oder zugeschmolzenen Röhren stehen läfst, so bildet sich ein weifser, in verdünnter Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nur wenig löslicher Niederschlag, der aus einem basischen Salze besteht. Durch Salzsäure wird es leichter angegriffen. Lösungen von Galliumsulfat verhalten sich ebenso. Kalk und Eisenoxyd, durch Kali gefällt, machen eine beträchtliche Menge Galliumoxyd unlöslich. Mit Ferrocyankalium geben Galliumsalzlösungen einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, doch müssen die Lösungen stark sein und ungefähr $^1/_4$ bis $^1/_3$ ihres Volums konz. Salzsäure enthalten. Das Auswaschen des Niederschlages mufs ebenfalls mit verdünnter Salzsäure geschehen, da reines Wasser lösend wirkt. Die Reaktion ist ziemlich empfindlich. Eine wässerige Lösung, die 0,003 Gallium enthält, trübt sich auf Zusatz von Ferrocyankalium nicht, dagegen sogleich, wenn sie mit $^1/_3$ ihres Volums konz. Salzsäure versetzt wird. Die Reaktion wird weder durch Thonerdesalz, noch durch Weinsäure verhindert. Einige Tropfen Ferrocyankalium geben in einer salzsauren Lösung, die nur $^1/_{115000}$ enthält, noch eine deutlich sichtbare Trübung. Bei einem Gehalte von $^1/_{175000}$ erhält man immer noch eine geringe Trübung, wenn man einige Stunden wartet. Beträgt die Menge des Galliums $^1/_{80000}$, so erscheint der Niederschlag sogleich und setzt sich zum grofsen Teile nach 12 Stunden ab. Diese sehr voluminösen Niederschläge sind mehr oder weniger blau gefärbt durch Spuren von Berliner Blau; sie lassen sich gut abfiltrieren, namentlich wenn man ihnen Zeit gelassen hat, sich zu Flocken umzubilden.

Wenn in einer Lösung wenig Gallium und viel Ammonium- oder Natriumacetat vorhanden ist bei freier Säure, so entsteht durch Kochen kein Niederschlag von Ga_2O_3. Verdünnte saure Lösungen von Galliumacetat mit einer mäfsigen Beimengung von Ammoniumacetat trüben sich beim Erhitzen und scheiden beim Sieden die gröfste Menge des Galliumoxydes ab. Wird die davon abfiltrierte Lösung schwach mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit gekocht, so scheidet sich nur ein kleiner Teil des Galliumoxydes aus. Eine saure und verdünnte Lösung von Ga_2Cl_6 wird durch schwach saures Ammoniumacetat in der Kälte nicht gefällt; aus einer konzentrierten Lösung scheidet sich selbst bei niedriger Temperatur ein Teil des Galliums ab. Die Galliumsalze mit starken Säuren, z. B. HCl, H_2SO_4, NHO_3 scheiden, wenn sie mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit gekocht werden, ihr Galliumoxyd ab. Die Gegenwart von Salzen fixer Alkalien mit starken Säuren ist auf dieses Resultat ohne Einflufs. Bei der Extraktion des Galliums hat man häufig Gelegenheit, gröfsere Mengen von Filtrierpapier mit siedendem Königswasser zu zerstören. Verdünnt man die Lösungen vor der Filtration mit Königswasser, so erhält man Flüssigkeiten, die ihr Galliumoxyd nach der Übersättigung mit Ammoniak durch blofses Kochen ebenso wie durch Zusatz von Barium- und Calciumkarbonat abscheiden. Durch Bariumkarbonat wird das Galliumoxyd in der Kälte vollständig gefällt, aber der Niederschlag enthält eine reichliche Menge von Zink, wenn dieses in der Lösung mit enthalten war. Dieser Übelstand wird vermieden unter Anwendung von Calciumkarbonat, wodurch das Gallium ebenfalls rasch, weniger rasch aber das Zink gefällt wird. Eine vollständige Abscheidung des Galliumoxydes erfolgt auch, wenn man seine saure Lösung zuerst mit Natriumsulfit (zur Reduktion der Eisenoxydsalze) versetzt, dann mit Natriumkarbonat fast, jedoch nicht vollständig sättigt und endlich noch einen geringen Überschufs von Calciumkarbonat zusetzt. Nachdem das Aufbrausen aufgehört hat, genügt ein kurzes Schütteln, um die Abscheidung des Ga_2O_3 zu bewirken. Die Lösung, welche man durch Behandlung der Zinkblende mit Königswasser erhält, kann durch metallisches Eisen mit Vorteil reduziert werden. (C. r. **93**. 815—819. [21.*] Nov. 1881.)

4. Organische Chemie.

R. D. Silva, *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Propylenchlorjodid und Isopropylchlorid.* In einer früheren Mitteilung (**81**. 681) hat Vf. gezeigt, dafs wenn man Epichlorhydrin längere Zeit mit Jodwasserstoffgas behandelt, normales Propylchlorid entsteht. Diese Umwandlung ist das Resultat mehrerer successiver Reaktionen. Die erste, welche bereits bekannt ist, besteht in der Fixation von Jodwasserstoff auf Epichlorhydrin, woraus das symmetrische Chlorojodhydrin $CH_2Cl.CHOH.CH_2J$ entsteht. Die andern Reaktionen, welche hierauf folgen, sind notwendig die Bildung eines Chlorodijodhydrins und die Substitution des Jods in letzterem durch den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure. In dieser letztern Phase entsteht das Propylchlorid zugleich mit der Abscheidung einer ziemlich grofsen Menge von Jod. Was bei dieser eigentümlichen Umwandlung besonders auffällt ist, dafs das Chlor in Bezug auf die drei Kohlenstoffatome den Platz, welchen es in dem

Epichlorhydrin einnimmt, bewahrt. An demselben Orte hat Vf. ferner die Bildung einer gewissen Menge von Propyljodid erwähnt, welche bei den ersten Versuchen ziemlich grofs, dagegen nur sehr gering und fast gleich Null war, als man die Vorsicht anwendete, das Propylchlorid in dem Maſse, wie es sich bildete, zu entfernen. Um die Bildung jenes Jodids zu erklären, wurde Vf. zu der Annahme geführt, dafs zwischen dem Propylchlorid und der Jodwasserstoffsäure eine einfache Wechselzersetzung stattfindet nach der Gleichung:

$$\alpha C_3H_7Cl + HJ = \alpha C_3H_7J + HCl.$$

Durch dieses Faktum lassen sich gewisse Umwandlungen erklären, welche Berthelot im Laufe seiner Untersuchungen über die hydrogenierende Wirkung der Jodwasserstoffsäure beobachtete und erscheint überdies geeignet, eine Frage bezüglich der Konstitution des Propylenchlorojodids zu lösen, welche vor mehr als zwölf Jahren von dem russischen Chemiker Sorokin (Ber. Chem. Ges. **3.** 626) gestellt worden ist. Dieser erhielt, als er Propylenchlorojodid mit einer Lösung von Jodwasserstoffsäure erhitzte, als einziges Produkt der Reaktion Isopropyljodid und schlofs damit, dafs er es späterer Entscheidung vorbehielt, welche der beiden Formeln $CH_3.OHCl.CH_2J$ oder $CH_3.CHJ.CH_2Cl$ dem Chlorojodid zukomme. Seine Untersuchungen über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Epichlorhydrin veranlafsten den Vf., sich a priori für die erstere Formel zu entscheiden, wonach die Bildung von Isopropyljodid nach Sorokin das Resultat mehrerer successiver Reaktionen ist, deren letztere in einer Wechselzersetzung ähnlich der obigen besteht. Diese Ansicht zu prüfen, hat er Propylenchlorojodid mit Jodwasserstoffgas behandelt und dafür gesorgt, dafs die Kolben, welche das Chlorojodid enthielten, in einem Wasserbade auf 100° erhalten wurden, um das dabei sich bildende Isopropylchlorid in dem Maſse wie es sich bildete, zu verflüchtigen. Es wurde dann in einem zweiten, durch Wasser gut abgekühlten Kolben kondensiert. Bei diesem Versuche wurde nur Isopropyljodid erhalten; aber da zugleich eine grofse Menge von Jod abgeschieden wurde, so steht die Reaktion trotz der Bildung des Isopropyljodids im Einklange mit den von dem Vf. ausgesprochenen Ideen und mit der Formel $CH_3.CHCl.CH_2J$. Gleichwohl mufste man versuchen, das Isopropylchlorid, welches bei diesem Versuche als intermediäres Produkt auftreten mufste, zu erhalten. Es wurde deshalb eine konzentrierte Lösung von Jodwasserstoff, deren Gehalt an HJ-Gas bestimmt war, angewendet; die Erhitzung geschah im Wasserbade in zugeschmolzenen Kolben, welche Propylenchlorojodid und Jodwasserstoffsäure nach gleichen Molekülen enthielten; hierbei erhielt man eine beträchtliche Menge von Isopropylchlorid, welche gegen 36° siedete. Es ist sonach die obige Ansicht verifiziert. Das Propylenchlorjodid enthält das Chlor in Verbindung mit dem mittleren Kohlenstoffatom und mufs daher durch die Formel $CH_3.CHCl.CH_2J$ ausgedrückt werden. Im Laufe seiner Untersuchungen fand Vf. Veranlassung zur Annahme, dafs das Isopropylchlorid und die Jodwasserstoffsäure leicht in Wechselzersetzung treten. Er erhitzte in geschlossenen Röhren und im Wasserbade 15—20 Stunden lang Isopropylchlorid und Jodwasserstoffsäure und bewirkte in der That die folgende Zersetzung:

$$CH_3.CHCl.CH_3 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3 + HCl.$$

Von 40 g Isopropylchlorid wurden kaum 3—4 g unveränderte Substanz wiedererhalten. Wie die meisten Chemiker, und auch Sorokin, nahm Vf. bisher immer schon an, dafs das Propylenchlorojodid eine einheitliche chemische Substanz ist. Durch vorliegende Untersuchung ist dies, wie es scheint, zweifellos bestätigt. Wenn aber gewöhnliches Propylen und Chlorjod gegeben sind, so kann man sich fragen, ob diese beiden Körper bei ihrer Vereinigung nicht zugleich die beiden nach der Theorie zulässigen Isomeren:

$$CH_3.CHCl.CH_2J \text{ und } CH_3.CHJ.CH_2Cl$$

bilden. Die Versuche, welche Vf. hierüber ausgeführt hat, lassen diese Hypothese als nicht zulässig erscheinen. (C. r. **93.** 739—741. [7.*] Nov. 1881.)

Carl Garzarolli-Thurnlackh, Ueber die *Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde.* Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chloral erhielt Vf. ein Produkt von der Zusammensetzung $C_2H_3Cl_3O$, also einen Äthylalkohol, in welchem drei Wasserstoffatome durch drei Chloratome zersetzt sind. Dieser Trichloräthylalkohol ist ein in rhombischen Tafeln krystallisierender Körper, der bei 17,8° schmilzt und bei 151° (737 mm) siedet. Er besitzt einen angenehm ätherischen Geruch und ist in Wasser wenig, in Alkohol und Äther aber in allen Verhältnissen löslich. Sein spez. Gewicht beträgt 1,5500 bei 23,3°. Durch Einwirkung von Acetylchlorid geht er in Essigsäuretrichloräthylester, $CH_3(CCl_3CH_2)COO$, über, welcher eine gewürzhaft riechende, farblose, ölige Flüssigkeit darstellt, die in Wasser unlöslich ist und bei 23,3° das spez. Gewicht 1,3907 besitzt. Bei der Oxydation mittels rauchender Salpetersäure gibt der Trichloräthylalkohol Tri-

chloressigsäure und mit Kalilauge von 1,25 spez. Gewicht *Trichloräthylglykolsäure*, $HO.CO.CH_2.O.CH_2.CCl_3$. Dieselbe krystallisiert in kleinen rhombischen Blättchen, welche bei 69,5° schmelzen, ist in Äther, Alkohol und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen wenig löslich. Beim öftern Umschmelzen scheint sie Wasser abzugeben. Von dieser Säure wurde das Ca- und Ag-Salz dargestellt und analysiert. Ihre Bildung läfst sich so erklären, dafs je 2 Moleküle des Trichloräthylalkohols unter Austritt von Wasser sich vereinigen, und eine der Gruppen CCl_3 in die Carboxylgruppe übergeht.

Die Entstehung des Trichloräthylalkohols selbst kann man sich in der Weise ererklären, dafs eine Äthylgruppe des Zinkäthyls ein Wasserstoffatom an das Chloral abgibt, mit welchem sich gleichzeitig die Atomgruppe ZnC_2H_5 vereinigt, wodurch die Verbindung $CCl_3CH(H)OZnC_2H_5$ entsteht. Diese, mit Wasser zersetzt, liefert dann den Trichloräthylalkohol:

$$\begin{matrix}CCl_3\\|\\CHO\end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2 = \begin{matrix}CCl_3\\|\\CH(H)OZnC_2H_5\end{matrix} + C_2H_4;$$

$$\begin{matrix}CCl_3\\|\\CH(H)OZnC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CCl_3\\|\\CH_2OH\end{matrix} + Zn(OH)_2 + C_2H_6.$$

Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral erhielt Vf. einen Körper von der Zusammensetzung eines *Trichlorpropylalkohols*, $C_3H_5Cl_3O$, welcher in kleinen farblosen, in Alkohol und Äther leicht löslichen und mit Wasser zu einem Öl zerfliefsenden Nadeln krystallisiert; Schmelzp. 49,2°; Geruch angenehm aromatisch an Campher erinnernd. Für die Entstehung dieser Verbindung giebt Vf. folgende Gleichung:

$$\begin{matrix}CCl_3\\|\\CHO\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix}CCl_3\\|\\CH(CH_3)OZnCH_3\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}CCl_3\\|\\CH(CH_3)OZn(CH_3)\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CCl_3\\|\\CH(CH_3)OH\end{matrix} + C_2H_6 + Zn(OH)_2.$$

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt. (LIEB. Ann. **210**. 63—79. Ende Nov. 1881. Graz.)

Fausto Sestini, Ueber die *Ulminverbindungen*, welche bei Einwirkung von Säuren auf Zuckerstoffe erzeugt werden. Hierüber ist bereits in zwei kurzen Notizen (**80**. 810) berichtet. In den landwirtschaftlichen Versuchsstationen gibt der Vf. eine ausführliche Mitteilung über seine Arbeit und fafst die Resultate schliefslich in folgende Sätze zusammen:

1. Die Formeln, welche MULDER den Ulminprodukten beilegte, die er bei 140 und über 165° trocknete, bevor er sie der Verbrennung unterwarf, sind nicht zulässig, weil diese Produkte bei der Erhitzung über 100°C. beträchtliche Mengen flüchtiger Substanzen von Ameisensäure einbüfsen. — 2. Das Ganze der durch verdünnte Schwefelsäure aus Zucker dargestellten Ulminsubstanzen, welches man füglich *Sacculmus* nennen darf, hat nicht, wie man glaubt, die Form von Flimmerplättchen, sondern ist beständig in sphärische Kügelchen von gelber Farbe und einem Durchmesser von wenigen Hunderteln eines Millimeters zerteilt. — 3. Das Sacculmus gibt an die wässerige und kalte Lösung von kaustischem Kali einen sauern Stoff (*Sacculminsäure*) ab, welcher von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Glykose herrührt; während die Ulminsubstanz (das *Sacculmin*), welche sich bei Kälte in der alkalischen Flüssigkeit nicht auflöst, direkt aus der Saccharose (Rohrzucker) stammt, weshalb das aus dem Rohrzucker zuerst erhaltene Sacculmus vorzugsweise aus Sacculmin besteht, das unter länger fortdauernder Aktion der Schwefelsäure erlangte dagegen viel Sacculminsäure enthält. — 4. Bei der Umwandlung des Zuckers in Ulminstoffe (Ulmifikation) entwickelt sich eine bedeutende Menge flüchtiger Säuren, vor allem von Ameisensäure oder vielleicht von irgend einer Substanz, welche bei Berührung mit der Luft sich rasch in Ameisensäure (Formylaldehyd) umsetzt: es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs die Ulminsubstanzen, weit entfernt, Produkte der Entwässerung der sogen. Kohlenhydrate zu sein, aus den Zuckerstoffen im Wege der gleichzeitigen Elimination des Wassers und der flüchtigen Kohlenstoffverbindungen vorzüglich mancher Formylverbindung hervorgehen. (Landw. Versuchsstat. **26**. 285—304. Dezemb. 1881. Pisa.)

Fausto Sestini, Ueber die *Zusammensetzung der Ulminverbindungen*. I. Die *Sacculminsäure*. (Landw. Versuchsstat. **27**. 163—75. Dez. 1881; C.-Bl. 1881. 810.)

Werner Kelbe, Ueber das *m-Isocymol*. Vf. beschreibt die Gewinnung des m-Isocymols aus der Harzessenz, die synthetische Darstellung und das Verhalten gegen Reagentien. (LIEB. Ann. **210**. 1—62. Nov. [Mai.] 1881. Karlsruhe.)

C. T. Kingzett, *Direkte Darstellung von Phenol aus Benzol*. Veranlafst durch die

Mitteilung von Leeds (**81.** 401), welcher durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon auf Benzol die Bildung von Phenol beobachtete, hat Vf. Versuche angestellt, bei denen er Benzol mit Wasser und Terpentinöl zusammenbrachte, um so zuerst die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu bewirken, welches dann möglichenfalls das Benzol nur in Phenol verwandelt haben würde. Es zeigte sich, daſs die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd regelmäſsig von statten ging, daſs also die Gegenwart von Benzol die Ozonisation des Terpentinöles nicht verhütet. Eine Bildung von Phenol konnte dagegen nicht beobachtet werden. (Chem. N. **44.** 229. 11. Nov. 1881.)

Hugo Schiff, Ueber *alkylensubstituierte Amidosäuren.* Durch Einwirkung von m-Amidobenzoësäure auf Salicylaldehyd wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{matrix}N = CH-C_6H_4.OH\\CO.OH\end{matrix}$ erhalten, welche Vf. als o-Oxybenzylenamidobenzoësäure betrachtet. Mit Amidosalicylsäure wurde in entsprechender Weise die Verbindung

$$\underset{II}{H}O.C_6H_3<\begin{matrix}\overset{V}{N} = \overset{I}{C}H.C_6H_4.\overset{II}{O}H\\\underset{I}{C}O_2H\end{matrix}$$ erhalten.

Die Aldehyde der Fettsäuren verhalten sich zu aromatischen Aminsäuren ähnlich. Aus Acetaldehyd und Amidobenzoësäure entsteht Äthylidenamidobenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N = CH-CH_3\\CO.OH\end{matrix},$$

und in entsprechender Weise wurden folgende Verbindungen erhalten: Isobutylenamidobenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N = CH-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\CO.OH\end{matrix},$$

Isoamylidenamidobenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N = CH-CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\CO.OH\end{matrix}$$

und Önanthamidobenzoësäure. Vf. hat ferner die Benzylenamidobenzoësäure durch Einwirkung von Benzaldehyd dargestellt, doch nur in kleinen, zur Analyse nicht geeigneten Mengen erhalten. Eine diesen Aldehydverbindungen nahe stehende Säure, Isatamidobenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}\overset{I}{N} = \overset{I}{C}<\begin{matrix}C_6H_4\\CO\end{matrix}>\overset{I}{N}H\\\underset{III}{C}O.OH\end{matrix},$$

wurde durch Einwirkung von Isatin auf Amidobenzoësäure erhalten.

Zu den hier genannten Verbindungen gehören auch die prachtvoll rot gefärbten Furfurolderivate der Amidobenzoësäure und Amidosalicylsäure, welche Vf. früher beschrieben hat. Chloral verbindet sich ebenfalls direkt mit Amidobenzoësäure zu einer krystallisierten Substanz.

Amidocuminsäure verhält sich gegen Aldehyde genau so wie Amidobenzoësäure, dagegen konnten mit Glykokoll, Leucin, Tyrosin und Asparagin keine analogen Derivate erhalten werden. Jodäthyl scheint sich mit der Äthyliden- und Butylenverbindung direkt zu vereinigen.

Zu interessanten Resultaten scheinen die entsprechenden Derivate der o-Amidobenzoësäure zu führen. Bis jetzt hat Vf. nur das Isobutylidenderivat in Händen gehabt. Wird dasselbe mit Zinkpulver erhitzt, so destillieren Öltropfen von intensivem Chinolingeruche über, die Vf. wegen Mangel an Material noch nicht in groſsen Mengen erhalten konnte. (Lieb. Ann. **210.** 114—23. Nov. 1881. Florenz.)

J. E. Alen, Ueber einige *Derivate des δ- und ε-Dichlornaphtalins.* Clève hat zwei Modifikationen des Dichlornaphtalins beschrieben, von denen die eine (δ) bei 114°, die andere (ε) bei 135° schmilzt. Der Vf. hat beide Verbindungen nach der von Clève angegebenen Methode dargestellt und genauer untersucht.

Oxydation des δ-Dichlornaphtalins. Salpetersäure von 1,21 spez. Gew. greift diese Verbindung beim Erhitzen auf 140° in geschlossenen Röhren an und gibt eine Monochlorphtalsäure, $C_6H_3Cl(COOH)_2$. Ein Teil derselben war nitriert. Dieses Resultat beweist, daſs die Verbindung δ 1 Atom Chlor in jedem Benzolringe enthält.

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf δ-Dichlornaphtalin. Behandelt man

die δ-Verbindung eine Woche lang mit konzentrierter Salpetersäure, so erhält man ein Produkt, welches aufser unangegriffenem Dichlornaphtalin zwei Modifikationen des Mononitrodichlornaphtalins enthält. Die eine dieser Modifikationen konnte durch wiederholte Krystallisationen in reinem Zustande erhalten werden. Sie schmilzt bei 141,5 bis 142°. Der Schmelzpunkt der andern, welche nicht ganz vollständig von Dichlornaphtalin befreit werden konnte, scheint bei 95° zu liegen. Beide krystallisieren in Nadeln und färben sich an der Luft grünlich. Löst man die δ-Verbindung in krystallisierbarer Essigsäure, setzt rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt, so erhält man ein Dinitroderivat $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$, welches blafsgelbe Prismen bildet, die an der Luft grün werden und bei 245—246° schmelzen. Durch Kochen der δ-Verbindung mit rauchender Salpetersäure entsteht ein Trinitroderivat $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$, welches in flachen, blafsgelben, an der Luft grün werdenden, bei 200—201° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Oxydation des ϵ-Dichlornaphtalins (Schmelzp. 135°). Durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. bei 150° wurde Monochlorphtalsäure, gemischt mit derselben Nitrosäure erhalten. Durch Sublimation erhält man Monochlorphtalsäureanhydrid, welches in farblosen, bei 95° schmelzenden Nadeln krystallisiert; Formel $C_6H_3Cl(CO)_2O$. Es ist hiernach bewiesen, dafs das ϵ-Dichlornaphtalin ein Atom Chlor in jedem Benzolring enthält.

Einwirkung der konzentrierten Salpetersäure auf ϵ-Dichlornaphtalin. Läfst man bei gelinder Wärme mäfsig konzentrierte Salpetersäure auf die ϵ-Verbindung einwirken, so erhält man zwei Modifikationen des Mononitrochlornaphtalins, welche in gelblichen, an der Luft braunrot werdenden Nadeln krystallisiert. Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf eine Lösung des Dichlornaphtalins in Eisessig gibt kleine blafsgelbe Nadeln, die im Lichte rot werden und aus einem Dinitroderivat $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$ bestehen, dessen Schmelzpunkt 252—253° ist. Läfst man siedende, rauchende Salpetersäure auf ϵ-Dichlornaphtalin einwirken, so erhält man ein Trinitroderivat $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$, welches in kleinen, flachen, blafsgelben, bei 198 bis 200° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Dinitro-ϵ-Dichlornaphtalin entsteht ein Tetrachlornaphtalin, das bei 159,5—160,5° schmilzt.

Die Reduktion des Dinitroderivats (Schmelzp. 252—253°) durch Salzsäure und Zinn in essigsaurer Lösung gibt ein Diamidoderivat $C_{10}H_4Cl_2(NH_2)_2$ in Nadeln vom Schmelzpunkt 204—205°. Wird dasselbe Dinitroderivat der Einwirkung von alkoholischem Kali unterworfen, so bleiben die NO_2-Gruppen unangegriffen, das Chlor aber wird durch $O.C_2H_5$ ersetzt. Man erhält also ein Nitroanisol $C_{10}H_4(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$, welches kleine gelbe, bei 228—229° schmelzende Nadeln bildet. (Bull. Par. **36**. 433—436. 20. Nov. 1881.)

E. v. Gerichten, Zur *Kenntnis des Cotarnins*. Vf. gibt eine ausführliche Mitteilung seiner Untersuchungen, deren Resultat zum Teil schon früher (**80**. 707; **81**. 370) berichtet wurde. Die Gesamtheit dieser Versuche ergibt, dafs das Cotarnin sich durch eine Reihe von Zwischengliedern bis zum Pyridin abbauen läfst.

$$C_{12}H_{13}NO_3 + Br_4 = BrH.C_{12}H_{12}BrNO_3.Br_2$$

Cotarnin — Bromwasserstoffs. Bromcotarnindibromid;

$$BrH.C_{12}H_{12}BrNO_3.Br_2 = BrH + BrCH_3 + BrH.C_{11}H_8BrNO_3$$

Bromwasserstoffs. Bromtarconin;

$$C_{11}H_8BrNO_3 - BrH = C_{11}H_7NO_3$$

Bromtarconin — Cuprin;

$$C_{11}H_7NO_3 + 16Br + 7H_2O = C_8H_6BrNO_4 + 15BrH + 3CO_2$$

Cuprin — Bromapophyllensäure;

$$2C_8H_6BrNO_4 + 2Br_2 = C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2BrH + 2CO_2$$

Bromapophyllensäure — Bromwasserstoffs. Bromapophyllin;

$$C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HCl = CO_2 + 2(C_5H_3Br_2N.CH_3Cl)$$

Salzs. Bromapophyllin — Methyldibrompyridylammoniumchlorid;

$$C_5H_3Br_2N.CH_3Cl = CH_3Cl + C_5H_3Br_2N$$

Methyldibrompyridylammoniumchlorid. — Dibrompyridin.

(Lieb. Ann. **210**. 79—105. Nov. [8. Okt.] 1881. Erlangen.)

E. v. Gerichten, Zur *Kenntnis des Codeïns.* Beckett und Wright haben zuerst nachgewiesen, dafs das Morphin zwei durch Säureradikale vertretbare Wasserstoffatome enthält, indem sie z. B. durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Morphin ein Dibenzoylmorphin, $C_{17}H_{17}NO_3(C_7H_5O)_2$, darstellten. K. Polstorff hat dann in neuerer Zeit die Einwirkungsprodukte von Benzoylchlorid auf Morphin untersucht und geglaubt, ein Tribenzoylmorphin erhalten zu haben, dessen Existenz zur Annahme dreier Hydroxylgruppen im Morphin berechtigen würde. Wright und Rennie wiesen aber nach, dafs das Benzoylderivat, welches Polstorff durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin erhielt, völlig identisch ist mit dem von ihnen früher mit Benzoësäureanhydrid dargestellten Dibenzoylmorphin. Demnach wären im Morphin zwei Sauerstoffatome in der Form von Hydroxylgruppen enthalten, das dritte Sauerstoffatom könnte ein „Brückensauerstoff" oder Ketonsauerstoff sein. Es gereicht dieser Annahme zur Bestätigung, dafs in dem Codeïn, welches nach der Synthese von Grimaux wohl unzweifelhaft als Monomethyläther des Morphins aufgefafst werden mufs, nur ein durch Säureradikale vertretbares Sauerstoffatom nachgewiesen werden konnte (Beckett und Wright). Im Codeïn wäre also ein Methoxyl, ein Hydroxyl und ein drittes Sauerstoffatom als „Brücken"- oder als Ketonsauerstoff enthalten. Damit in völliger Übereinstimmung hat Vf. durch Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentachlorid auf Codeïn nur ein Hydroxyl durch Chlor ersetzen können. Es wurde bei dieser Reaktion im allgemeinen nach der Methode verfahren, die W. Königs zuerst zum Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cinchonin angewandt hat. Codeïn liefert zunächst mit Phosphorpentachlorid in der Kälte eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}ClNO_2$. Dieselbe krystallisiert sehr leicht in grofsen Blättern und ist also isomer, nicht identisch mit dem amorphen Chlorocodid, $C_{18}H_{20}ClNO_2$, das Matthiessen und Wright durch Kochen von Codeïn mit starker Salzsäure erhalten haben. Bei etwa 70—80° entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Codeïn eine chlorreichere Base von der Formel $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$. Dieser Körper liefert auffallender Weise sofort schön krystallisierende Salze, während die Salze der Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$ amorph sind, ebenso wie die einer Base $C_{18}H_{19}BrClNO_2$, welche Vf. aus Bromcodeïn mit Pentachlorid erhalten hat. Übrigens scheint bei Bildung der Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$ durch Einwirkung von PCl_5 auf Codeïn nicht dasselbe Wasserstoffatom gegen Chlor ausgetauscht zu werden, welches bei Behandlung des Codeïns mit Brom oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure so leicht durch Brom oder Chlor ersetzt wird.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bromcodeïn wurde eine in Ligroïn ziemlich schwer lösliche und daraus in sehr reinem Zustande zu erhaltende Base von der Formel $C_{18}H_{19}BrClNO_4$ erhalten, welche in derben farblosen Prismen krystallisiert, bei 131° schmilzt und in Alkohol und Äther leicht löslich ist. (Lieb. Ann. **210.** 105—14. Nov. 1881. Erlangen.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Jul. Stoklasa, Studien über den *Verwitterungsprozefs von Orthoklas.* Vf. hat 19 Feldspate in verschiedenen Verwitterungszuständen untersucht. Das Material dazu fand er in den Gneis- und Granitstöcken bei Leitomischel an der böhmisch-mährischen Grenze, an welchem Orte man vorteilhaft den Verlauf der Kaolinisierung studieren kann. Die Untersuchung hat gezeigt, dafs man bei dem Verwitterungsprozesse mehrere Stadien beobachten kann. Dieselben können nicht nur deutlich von einander unterschieden, sondern auch bis zur Kaolinisierung genau von einander getrennt werden. Im ersten Stadium findet eine Veränderung der Farbe, Abnahme der Dichte, Zunahme von Wasser und Ausscheidung von Eisenhydroxyd statt. Im zweiten Stadium erfolgt die Bildung von in schwachen Säuren leicht löslichen Silikaten, eine Zunahme der Alkalien, von denen ein grofser Teil in konz. Salzsäure löslich ist, und eine Abnahme der Dichte und Zunahme des Wassergehaltes. Im dritten Stadium läfst sich konstatieren: Kaolinisierung der äufsersten Schichten des Feldspates, Auslaugung von Silikaten und Bildung von Carbonaten, Zunahme des Wassergehaltes, Abnahme der Dichte.

Wenn der Feldspat diese drei Metamorphosen durchgemacht hat, bildet sich mehr oder weniger reiner Kaolin. Die Zusammensetzung des Kaolins richtet sich nach der Zusammensetzung des Feldspates. Die Ansicht, ein kalk- und magnesiareicher Feldspat gebe einen schlechten Kaolin, ist unter allen Verhältnissen nicht stichhaltig. Nach des Vf's. Beobachtungen entstand immer ein ziemlich reiner Kaolin in allen jenen Fällen, in welchen die Bestandteile des Feldspates in richtigem Verhältnisse gemengt vorkommen und die Atmosphärilien genug Zutritt zu denselben haben, damit die Kalk- und Magnesiaverbindungen gut zersetzt und ausgewaschen werden können. Eigentümlich ist das Verhalten der Phosphorsäure. Im ursprünglichen Feldspat waren kaum Spuren derselben nachweisbar, während bei fortschreitender Verwitterung der Gehalt an Phosphorsäure zunahm und im Thon schon ein Quantum von 0,082 p. z. nachgewiesen werden konnte.

Da das kohlensäurehaltige Wasser bei der Verwitterung der Feldspate gewifs eine wichtige Rolle spielt, so hat Vf. einige darauf bezügliche Versuche ausgeführt, indem er kohlensaures Wasser 1. mit unverwittertem Feldspat, 2. mit dem in Salzsäure unlöslichen Rückstande eines Orthoklas von roter Farbe und 3. mit dem gleichen Rückstande eines Feldspates mit stark verwittertem Kern und teilweise in Kaolin verwandelten äufsern Schichten mehrere Monate zusammenliefs. Im erstern Falle haben sich gröfsere Mengen von Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd, Natron und Kali gelöst, Magnesia dagegen nur in Spuren. Im zweiten Falle betrug die Menge der gelösten Substanzen noch mehr als im ersten. Im dritten Falle dagegen weniger als im zweiten. Dies läfst sich dadurch erklären, dafs auch der in Salzsäure unlösliche Teil eines stark verwitterten Feldspates thonartig wird und sich in seiner chemischen Zusammensetzung dem Kaolin nähert. Durch kohlensäurehaltiges Wasser sind aus Kaolin nur äufserst geringe Mengen von Alkalien ausziehbar. (Landw. Versuchsstat. **27.** 197—207. Dez. 1881. [Nov. 1880.] Wien, Landw.-Chem. Vers.-Stat.)

P. Hautefeuille, *Krystallographische Beobachtungen an einer natürlichen Blende.* (C. r. **93.** 774—77. [14.*] Nov. 1881.)

Edward Divers, Über das *Vorkommen von Selen und Tellur in Japan.* Die Schwefelsäure mehrerer japanesischer Fabriken in Ozaka zeigte einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Selen und auch nachweisbare Mengen von Tellur. Der zur Erzeugung der Schwefelsäure dienende Schwefel stammte aus japanischen Fundorten. (Chem. N. **44.** 229. 11. Nov. 1881.)

Dieulafait, Über das *Alter und den Ursprung der Beauxite. Allgemeine Verbreitung des Titans und Vanadins in den primären Gesteinen.* (C. r. **93.** 804—7. [14.*] Nov. 1881.)

St. Meunier, *Künstlicher Peridot,* erzeugt in Gegenwart von Wasserdampf und bei gewöhnlichem Drucke. (C. r. **93.** 737—39. [7.*] Nov. 1881.)

8. Technische Chemie.

K. C. Neumann, *Über Melassengallerte.* Nach des Vfs. Untersuchungen scheint die Melassengallerte (Froschlaich) in ihrer ursprünglichen Form und Zusammensetzung ein Gemenge mehrerer Bestandteile zu sein, vornehmlich eines der Cellulose isomeren Kohlehydrates, dann Metaarabinsäure und Legumin. Das der Cellulose isomere Kohlehydrat $C_6H_{10}O_5$, das bereits von Bunge aus der Gallerte isoliert wurde, stellte auch Vf. daraus in ähnlicher Weise rein dar, doch gelang es erst durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge (statt mit Wasser), die Substanz völlig N-frei zu erhalten. Die Metaarabinsäure $C_{12}H_{22}O_4$ kommt, wie zuerst Scheibler gezeigt hatte, fertig gebildet schon in der Rübe vor, vornehmlich in der Intercellularsubstanz; sie ist unlöslich in Wasser, ihre Kalk- und Alkalisalze aber lösen sich darin und können so Schritt für Schritt bei der Fabriksmanipulation bis in die Melasse gelangen, da sie durch Kohlensäure (beim Saturieren) nicht zerlegt werden. Die Metaarabinsäure und ihre Salze hindern, wie bekannt, das Koagulieren von Eiweifskörpern durch Wärme, vermitteln daher deren Übergang bis in die Melasse, womit das Vorkommen von Legumin darin erklärt erscheine. (Listy chem. **5.** 304—308 und 355—360. Juni 1881. Peruc.)

M. Deyl, *Zusammensetzung einiger böhmischer Weine.* (Listy chem. **5.** 308—311. Juni 1881. Unter-Berkowitz.)

Rud. Weber, Über *Anlafs zu Explosionen von Petroleum und andern brennbaren Flüssigkeiten.* (Polyt. Journ. **241.** 277—285 und 383—393. Aug. und Septemb. [März.] 1881. Berlin.)

R. Kayser, *Die freien Säuren im Wein und ihre Bestimmung.* Als Säuren des Weines, soweit sie den sauren Geschmack bedingen, sind bekannt: Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure. Die Weinsäure ist wohl in allen Fällen als Weinstein vorhanden. Was die übrigen Säuren betrifft, so sind die Meinungen darüber, in welchem Zustande sie im Weine vorkommen, geteilt. Nachdem Vf. die abweichenden Ansichten verschiedener Chemiker zusammengestellt, berichtet er über eigene Untersuchungen verschiedener Weinsorten und über die Methoden, welche er dazu benutzte. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen beziehen sich auf den Gehalt an Grammen per Liter.

	Gesamtsäure als Weinsäure berechnet	Halb-gebundene Weinsäure	Freie Essigsäure	Freie Äpfelsäure	Freie Bernsteins.
Frankenwein 76er	7,40	1,50	0,20	3,96	1,10
„ 77 „	6,00	1,10	0,32	3,10	0,98
Deidesheimer 76 „	6,40	1,66	0,28	2,90	1,22
Rüdesheimer 76 „	5,60	0,94	0,34	2,72	1,04
St. Julien 76 „	6,80	1,22	0,28	3,66	1,24
„ 77 „	6,40	1,00	0,30	3,14	0,90
		Traubensäure			
Barletta 78 „	6,60	1,28	0,42	2,80	1,28
		Traubensäure			
Bari 78 „	6,80	0,80	0,38	3,24	1,08
Brauneberger 76 „	7,24	—	—	3,64	—
Zeltinger 76 „	7,00	—	—	3,46	—

Aus diesen Analysen, die sich sämtlich auf Weine von guter Qualität beziehen, geht hervor, daſs die Äpfelsäure nicht nur ein normaler Bestandteil der Weine ist, sondern daſs sie auch in allen Fällen der Hauptträger des sauren Geschmacks zu sein scheint. Die übliche Berechnungsweise der Acidität des Weines hat demnach keine innerliche Berechtigung, wenngleich sie ein geeignetes Mittel darbietet, um verschiedene Weine, resp. Moste in dieser Hinsicht mit einander zu vergleichen. (Rep. anal. Chem. **1.** 209—212. 15. Juli. 1881. Nürnberg.)

Beiträge zur Untersuchung der Milch,

von

Dr. Louis Janke,
Staats-Medizinal-Chemiker in Bremen.

In der Übersicht über die während der Zeit vom 1. Oktober 1879 bis Ende März 1880 im chemischen Laboratorium der Sanitätsbehörde zu Bremen ausgeführten hauptsächlichsten Untersuchungen * habe ich bei Besprechung der erhaltenen Milchuntersuchungsresultate angegeben, daſs nach den von mir befolgten Methoden der Trockensubstanz- und Fettbestimmung gute Resultate erzielt werden und kündigte hierüber weitere Mitteilungen an einem anderen Orte an. Seit dieser Zeit habe ich eine weitere Anzahl Milchuntersuchungen ausgeführt und die bezüglichen Methoden der Trockensubstanz- und Fettbestimmung geprüft nnd gebe in Nachfolgendem die Untersuchungsmethoden und die erhaltenen Resultate an.

I. *Bestimmung der Trockensubstanz der Milch.*

1. Mit Sand.

In einem tarierten, sehr dünnwandigen Schälchen von ca. 50 ccm Kapazität (Hofmeister'schen Schälchen) werden ungefähr 10 g Milch und 20 g völlig trocknen Seesandes genau abgewogen und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierauf wird das Schälchen mit Inhalt bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte getrocknet und nach völligem Erkalten im Exsiccator über Schwefelsäure gewogen.

* Veröffentlichung des Kaiserlich Deutschen Gesundheitsamtes 1880. Nr. 30 S. 163.

2. Ohne Sand.

Zur Kontrolle der vorhergegangenen Bestimmung wird in ca. 10 g Milch im Hofmeister'schen Schälchen ohne Zusatz von Sand die Trockensubstanz bestimmt. Die so nach der einen wie nach der andern Vorschrift erhaltenen Gewichtsprozente Trockensubstanz stimmen annähernd überein.

Gerber und Radenhausen * machen darauf aufmerksam, daſs die Bestimmung des Gesamtrückstandes der Milch durch Eintrocknen der mit Alkohol oder Essigsäure koagulierten Milch genauere Resultate gebe als das Eintrocknen mit Seesand.

Nach meinen auf nachfolgender Tabelle I. (s. nächste Seite) angegebenen Bestimmungen ergibt sich aber, daſs dem nicht so ist; von den 50 Bestimmungen mit Seesand lieferten 25 etwas zu hohe und 25 etwas zu niedere Zahlen gegenüber denjenigen, welche bei Befolgung der Methode 2 (ohne Sandzusatz) erhalten wurden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, betrug die gröſste Differenz $\pm$ 0,14 p. z., die niedrigste $\pm$0,01 p. z. Als statthaft höchste Differenz nehme ich hier $\pm$0,15 und empfehle dieselbe zur allgemeinen Annahme.

Wie ebenfalls bereits mitgeteilt ** wird in Bremen im allgemeinen von der Marktmilch verlangt, daſs dieselbe mindestens 11,0 p. z. Gesamtnährstoffe (Trockensubstanz) und 2,5 p. c. Fett enthalte. Entspricht die untersuchte Probe diesen Anforderungen nicht, so wird sofort nach der Untersuchung die Entnahme und Prüfung einer „Stallprobe", d. h. einer in Gegenwart des Polizeibeamten direkt von der Kuh, beziehungsweise bei ganzen Stallungen von dem Gemenge der Milchkühe des ganzen Stalles (gleichfalls unter polizeilicher Aufsicht gemolken und gemischt) entnommenen Probe beantragt. Natürlich ist bei Entnahme der Stallprobe auf die Bedingungen, unter denen die Marktmilch erhalten wurde, genaue Rücksicht zu nehmen.

Das Resultat dieser Untersuchung entscheidet (siehe Nr. 13, 26 und 32 der Tabelle I). Wird ungewöhnlich schlechte Fütterung und Haltung der Tiere nachgewiesen, so erfolgt Verwarnung an den Besitzer, bei länger andauernder Minderwertigkeit der Milch, ohne daſs Verdünnung durch Entrahmen und dergl. nachgewiesen wäre, kann auf öffentliche Namennennung des betr. Produzenten, resp. des Verkäufers erkannt werden.

Die Angaben über das spez. Gewicht der genannten 50 Milchproben habe ich unter der Voraussetzung, daſs dieselben weitere Kreise interessieren möchten, der Tabelle beigefügt ***.

Als niedrigste Zahl wurde erhalten	1,0261
„ höchste „ „ „	1,0335
„ mittlere „ (aller 50 Bestimm.)	1,0309.

Im Jahre 1879 † ergaben 66 Untersuchungen der Milch des Bremer milchwirtschaftlichen Vereines (4 Stallungen) für das spez. Gewicht:

Als niedrigste Zahl	1,0290
„ höchste Zahl	1,0340
„ mittlere Zahl (von 66 Bestimm.)	1,0308.

* Schweizer Wochenschrift für Pharm. 1879. 39.

** Veröffentlichungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes 1878. Nr. 11 (Übersicht über die während des Monats Januar 1878 im chem. Laborat. der Sanitätsbehörde zu Bremen ausgeführten Untersuchungen).

*** Das spez. Gewicht der Milch bestimme ich bei 15° C. mittels eines auf seine Genauigkeit vorher geprüften mit weiter Skala versehenen (von Soxhlet angegebenen) Aräometers.

† Veröffentlichungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes 1880. Nr. 29 S. 157.

Tabelle I.

Vergleichende Bestimmungen der Trockensubstanz der Milch nach zwei Methoden.

Laufende Nr.	Spez. Gewicht der Milch bei 15° C.	Trockensubstanz Prozente bei 100° C. I. mit Sand	II. ohne Sand	Es differiert I. gegen II.	Bemerkungen
1	1,0302	11,59	11,65	—0,06 p. z.	Marktmilch
2	1,0305	11,14	11,19	—0,05	„
3	1,0305	10,74	10,76	—0,02	„ „minderwert" Verfälschg. nicht bestimmt nachgewiesen (ganze Stallmilch)
4	1,0320	11,75	11,72	+0,03	Marktmilch
5	1,0320	11,57	11,43	+0,14	„
6	1,0312	11,52	11,61	—0,09	„
7	1,0330	11,65	11,53	+0,12	„
8	1,0322	11,93	11,86	+0,07	„
9	1,0315	12,06	12,00	+0,06	„
10	1,0315	10,64	10,65	—0,01	„ minderwert Verfälschung nicht bestimmt nachgewiesen (ganze Stallmilch v. 8 Küh.)
11	1,0317	11,72	11,62	+0,10	Marktmilch
12	1,0312	10,88	10,90	—0,02	„ minderwert Verfälschung nicht bestimmt nachgewiesen (ganze Stallmilch)
13	1,0320	10,80	10,87	—0,07	Stallprobe (minderw.) zu Marktm. Nr. 10
14	1,0312	11,96	12,04	—0,08	Marktmilch
15	1,0328	10,99	11,08	+0,09	„
16	1,0309	11,13	11,25	—0,12	„
17	1,0312	12,55	12,54	+0,01	„
18	1,0302	14,60	14,51	+0,09	„
19	1,0305	11,53	11,67	—0,14	„
20	1,0307	11,08	11,17	—0,09	„
21	1,0303	10,94	10,95	—0,01	„ minderwert Verfälschung nicht bestimmt nachgewiesen (Milch einer Kuh)
22	1,0317	12,51	12,55	—0,04	Marktmilch
23	1,0295	11,25	11,22	+0,03	„
24	1,0320	11,35	11,41	—0,06	„
25	1,0275	10,29	10,35	—0,06	„ minderwert Verfälschung nicht bestimmt nachgewiesen (Milch einer Kuh)
26	1,0280	10,76	10,85	—0,09	Stallprobe zu Nr. 25
27	1,0313	12,30	12,28	+0,02	Marktmilch
28	1,0302	12,04	11,91	+0,13	„
29	1,0313	10,67	10,74	—0,07	„ minderw. Wasserzus. erwies.
30	1,0317	10,93	12,06	—0,13	„
31	1,0261	12,83	12,79	+0,04	„
32	1,0300	10,92	10,87	+0,05	Stallprobe, von 3 Kühen
33	1,0312	11,08	11,04	+0,04	Marktmilch
34	1,0295	11,01	11,02	—0,01	„
35	1,0310	11,01	10,99	+0,02	„
36	1.0305	10,84	10,70	+0,14	„ minderwert, Wasserzusatz!
37	1,0313	11,58	11,62	—0,04	„
38	1,0307	12,11	12,08	+0,03	„
39	1,0315	11,33	11,37	—0,04	„
40	1,0302	12,75	12,72	+0,03	„
41	1,0295	10,95	10,97	—0,02	„ minderwert Verfälschung bestimmt nicht nachgewiesen (einzelne Kuh)

Laufende Nr.	Spez. Gewicht der Milch bei 15°C.	Trockensubstanz Prozente bei 100°C.		Es differiert	Bemerkungen
		I. mit Sand	II. ohne Sand	I. gegen II.	
42	1,0335	12,48	12,52	—0,04 p. z.	Marktmilch
43	1,0330	12,69	12,60	+0,09	„
44	1,0305	11,19	11,13	+0,06	„
45	1,0317	11,95	11,82	+0,13	„
46	1,0315	12,47	12,41	+0,06	„
47	1,0312	11,37	11,42	—0,05	„
48	1,0317	12,28	12,35	—0,07	„
49	1,0312	11,54	11,52	+0,02	„
50	1,0302	11,48	11,43	+0,05	„

(Schlufs folgt.)

Patente: W. u. Th. und J. CHADWICK u. J. W. KYNASTON, St. Helena. *Reinigung der schwefelsauren Thonerde von Eisen.* Umwandlung des Eisens in Berliner Blau und Beseitigung desselben durch Zusatz von Zink- oder Kupfervitriol. (D. P. 14185 v. 31. Aug. 1880.) — A. CHAPMAN, Liverpool. *Apparat zur Wiedergewinnung von Soda aus Abfallflüssigkeiten.* Dieser Apparat soll namentlich zur Wiedergewinnung der Soda und der sehr verdünnten Laugen dienen, welche bei der Behandlung des Espartograses für die Papierfabrikation entfallen. (E. P. 1078 v. 12. März 1880.) — Chemische Fabrik „Eisenbüttel", Braunschweig. *Darstellung eines Konservesalzes.* 4 Aeq. krystallisierte Borsäure, 1 Aeq. Natriumphosphat mit etwas Salpeter und Kochsalz. (D. P. 13545 v. 28. Mai 1880.) — J. B. MARIE PROSPER-CLOSSON, Paris. *Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinnung von Magnesia aus calciniertem Dolomit.* Umwandlung des Dolomits in Chlormagnesium und Chlorcalcium (durch $MnCl_2$,$FeCl_2$ oder Salmiak) und Behandlung der Lösung mit neuen Mengen von Dolomit, wobei Magnesia gefällt wird. (D. P. 12456 v. 23. Okt. 1879.) — R. COMBERT, Paris. *Apparat zur Reinigung von Ölen und Fetten.* Durch ein in eine Brause endigendes Rohr wird das Öl mittels Wasserdampf in einen Cylinder injiziert, welcher die zur Reinigung dienende Flüssigkeit enthält. Das Öl sammelt sich oben auf derselben an und kann von da durch ein Überlaufrohr abfliefsen. (D. P. 11460 v. 13. März 1880).

Inhalt: Alen, J. E., δ- und ε-Dichlornaphtalin 9. — Berthelot, Grenzen der Elektrolyse 2. — Chadwick, W. und Th., und J. u. J. W. Kynaston, Reinigung der schwefelsauren Thonerde von Eisen 16. — Chapman, A., Wiedergewinnung von Soda aus Abfallflüssigkeiten 16. — Chemische Fabrik „Eisenbüttel", Darst. von Konservesalz 16. — Closson, J. B. M. Prosper, Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinn. von Magnesia aus kalziniertem Dolomit 16. — Combert, R., Apparat zur Reinigung von Ölen und Fetten 16. — Deyl, M., Böhmische Weine 12. — Dieulafait, Alter und Ursprung der Beauxite 12. — Divers, E., Selen und Tellur in Japan 12. — Garzarolli-Thurnlackh, C., Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde 7. — v. Gerichten, E., Cotarnin 10; Codeïn 11. — Hautefeuille, P., Krystallographische Beobachtungen an einer Blende 12. — Janke, L., Milchuntersuchung 13. — Kayser, R., Freie Säuren im Weine 12. — Kelbe, W., m-Isocymol 8. — Kingzett, C. D., Darst. von Phenol aus Benzol 9. — Lecoq de Boisbaudran, Reaktionen der Galliumsalze 5. — Meunier, St., Künstl. Peridot 12. — Neumann, K. C., Melassengallerte 12. — Schiff, H., Alkylensubstituierte Amidosäuren 9. — Sestini, F., Ulminverbb. 8; Zusammens. der Ulminverbb. 8. — Silva, R. D., Jodwasserstoffsäure auf Propylenchlorjodid und Isopropylchlorid 6. — Sreznevsky, B., Kohäsion wässriger Chlorzinklösungen 5. — Stoklasa, J., Verwitterungsprozess von Orthoklas 11. — Straus, O. E., Kritische Temperatur des Wassers 2. — Varenne, Hydrat des Chrombromids 5; Einw. der Wasserstoffsäuren auf alkalische Chromate 5. — Weber, R., Explosion von Petroleum etc. 12. — Zuk, K., Flüssigkeitsvolum als Funktion der Temperatur bei konstanter Dichte 1.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 2. Chemisches 11. Januar 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Lebedeff, Über die *Ausdehnung des Kautschuks durch Wärme.* Vf's. Versuche führten zu dem Resultate, daſs beim Erwärmen von gespanntem vulkanisiertem Kautschuk — unbeschadet der Verkürzung desselben in der Richtung des Zuges — Volumzunahme erfolgt, daher Kautschuk in seinem Verhalten gegen Wärme dem allgemeinen Gesetze der Ausdednung folgt. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 246–58. Mai 1881.)

N. P. Sluginoff, *Galvanische Leitungsfähigkeit der Metalle.* Die Eigenschaft der Metalle, den Strom gut zu leiten, und die entgegengesetzte Eigenschaft der Metalloïde steht in Zusammenhang mit der einfachen Molekularkonstitution der ersteren und der komplizierteren Konstitution der letzteren (gröſsere Atomzahl im Molekül). Auch der Temperatureinfluſs auf die Leitungsfähigkeit ist bei beiden Körperklassen verschieden; jene der Metalloïde — Kohle und Graphit — wächst mit der Temperatur, was damit in Zusammenhang steht, daſs mit der gesteigerten Temperatur sich die Molekular-Knnstitution vereinfacht. Für einige Körper, wie Selen, ist diese Vereinfachung von Wärmeerzeugung begleitet, bei andern, wie Kohle, von Wärmeabsorption. Kohlenstoff in Form von Diamant, leitet gar nicht, denn sein Molekül ist noch zusammengesetzter, als jenes des Graphits und der Kohle. Aus demselben Grunde ist der Schwefel ein Nichtleiter. Nach der Leitungsfähigkeit des roten und der Nichtleitung des gelben Phosphors zu urteilen, sind die Moleküle des ersteren einfacher, als jene des letzteren. Jener steht zu diesem in dem Verhältnisse wie Ozon zum Sauerstoffe. Die Metalle leiten auch im Gaszustande besser als Metalloïde; in diesem Zustande leiten übrigens auch solche Metalloïde, die im festen oder flüssigen Zustande zu den Nichtleitern gehören. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 89 bis 90. Februar. [13.* Jan.] 1881.)

G. Janecek, Über die *Elektrolyse von Salzlösungen.* Vorläufige Mitteilung. (Rad jugosl. akad. **55.** 229. [15.* Jan.] 1881.)

Berthelot, *Untersuchungen über die Elektrolyse.* Die in der vorigen Mitteilung untersuchten Sulfate gehören Metallen an, welche nur ein Oxyd besitzen; überdies ist die verdünnte Schwefelsäure durch den elektrischen Strom weder reduzierbar, noch oxydierbar. Es erschien nun von Interesse, auch Salze andrer Art zu untersuchen. Beim Ferrosulfat ergeben sich für die drei einfachsten elektrolytischen Reaktionen folgende Wärmeabsorptionen:

Abscheidung von Metall und freiem Sauerstoffe . .	—47 cal
Spaltung in Oxyd und Säure und Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff	—47 cal
Zersetzung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff	—34,5 cal.

Arbeitet man nur mit der geringst möglichen elektromotorischen Kraft unter Anwendung von Platinelektroden mit kleiner Oberfläche, so schlägt sich metallisches Eisen am negativen Pol nieder, während am positiven Pol kein Gas auftritt; der Sauerstoff wird also dazu verwendet, das Ferrosulfat in basisches Ferrisulfat zu verwandeln:

$$2(SO_3,FeO) + O = 2SO_3,Fe_2O_3 \text{ entwickelt} \ldots\ldots +13 \text{ cal.}$$

Hierdurch vermindert sich die notwendige elektromotorische Kraft auf 47—13 = 34 cal, ein Wert, welcher durch die Konzentrationsänderungen noch bis auf 32 oder 33 abgemindert werden kann. Die Elektrolyse selbst ist hier von keiner Gasentwickelung begleitet, aber durch Auflösen des am negativen Pol abgeschiedenen Eisens in der Säure kann Wasserstoffentwickelung auftreten. Nun konnte Vf. keine Abscheidung von Eisen beobachten mit 1 Zn-Pt (19 cal), 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27 cal) oder 1 Daniell (24,5 cal); dagegen erschien Eisen sofort mit 2 Daniell (49 cal) oder 2 Zn-Pt (38 cal) oder 1 Dan. + 2 Zn-Cd (40,5 cal). Die Abscheidung beginnt bei 1 Dan. + 1 Zn-Cd (32,5 cal). Gasentwickelung konnte nicht beobachtet werden mit 2 Dan.; die Abscheidung des Eisens ist also dasjenige Phänomen, welches unter dem Einflusse der schwächsten Kraft eintritt; aber die Energie, welche der Oxydation des Ferrosulfats entspricht, bewirkt eine Verminderung der elektromotorischen Kraft.

Wenn man die elektromotorische Kraft erhöht, z. B. durch Anwendung von 3 Dan. (73,5 cal) oder von 2 Dan. + 1 Zn-Pt (68 cal) oder von 1 Dan. + 2 Zn-Pt (62,5 cal) oder selbst von 3 Zn-Pt (57 cal), oder 2 Dan. + 1 Zn-Cd (57 cal), so tritt an beiden Polen Gasentwickelung ein, d. h. es erfolgt sowohl die Elektrolyse des Ferrosulfats unter Bildung von Oxyd und Säure, als auch die Zersetzung von Wasser, wodurch —47 cal absorbiert werden, eine geringere Menge, als den eben genannten Volta'schen Kombinationen entspricht. Die untere Grenze ist im voraus nicht gut genau zu bestimmen wegen der Polarisation. Wie dem aber auch sei, so ist die Erscheinung doch der Elektrolyse des Kaliumsulfats analog, allein sie tritt nicht sogleich ein, weil es eine andre Reaktion giebt, die einer geringeren elektromotorischen Kraft entspricht. Das Eisen und das Ferrisulfat fahren nicht minder fort sich zu bilden, sobald Wasserstoff und Sauerstoff auftreten; es gehen also zwei verschiedene elektrolytische Prozesse gleichzeitig nebeneinander. Hierauf wird bald zurückzukommen sein.

Das Manganosulfat giebt ähnliche Resultate. Die drei einfachsten elektrolytischen Reaktionen entsprechen hier folgenden Wärmemengen:

SO_4H verdünnt	+ O + Mn absorbieren	—60,9 cal
SO_4H verdünnt	+ MnO + O + H	—48,0 „
SO_4Mn verd.	+ H + O	—34,5 „.

Aber wenn man mit der geringsten elektromotorischen Kraft, welche nötig ist, um die Zersetzung zu bewirken, arbeitet, so schlägt sich am positiven Pol Mangandioxyd nieder unter Entwickelung von Wasserstoff am negativen Pol; die wahre Reaktion ist also die folgende:

$$SO_4Mn \text{ verdünnt} + 2HO = (SO_4H \text{ verdünnt} + MnO_2) + H \text{ absorbiert} \ldots -37 \text{ cal.}$$

Diesem Werte muss die geringst mögliche elektromotorische Kraft entsprechen. In der That sind 1 Dan. (24,5 cal); 1 Zn-Pt (19 cal); 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27 cal) ohne Wirkung; aber 3 Zn-Pt (57 cal) oder 2 Dan. + 1 Zn-Cd (57 cal) oder 2 Dan. (49 cal) oder 2 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (43 cal) oder 2 Zn-Pt (38 cal) erzeugen Wasserstoff und Mangandioxyd. In keinem dieser Fälle sieht man Sauerstoff am positiven Pol, noch metallisches Mangan am negativen Pol auftreten. Hier entspricht also die Reaktion, welche durch die geringste elektromotorische Kraft bewirkt wird, nicht wie bei Ferrosulfat der Abscheidung von Metall Mn und der Gruppe SO_3 + O; im Gegenteil ist es das Mangandioxyd, welches sich am positiven Pol zugleich mit Schwefelsäure abscheidet, $MnO_2 + SO_3$; während der Wasserstoff H am andern Pol auftritt. Verstärkt man die elektromotorische Kraft über diese Grenze, so kommt ein Moment, wo die Reaktion eintritt, welche man für normal annimmt. Sauerstoff wird sichtbar und Mangan schlägt sich am negativen Pol nieder. Dieses Metall giebt zu einer Wasserstoffentwickelung Veranlassung, wenn man die Elektrode, welche davon bedeckt wird, in verdünnte Salzsäure taucht. Diese elektrolytische Reaktion tritt erst mit 3 Zn-Pt (57 cal) oder 2 Dan. + 1 Zn-Pt (57 cal) ein; sie erfolgt aber auch mit 3 Dan. (73,5 cal) oder 2 Dan. + 1 Zn-Pt (68 cal) und selbst mit 2 Dan. + 2 Zn-Cd (65 cal) und 1 Dan. + 2 Zn-Pt (62,5 cal). Bei Anwendung der letzteren Kombinationen muſs man einige Minuten warten, ehe man das Mangan sich abscheiden sieht. Man erkennt hieraus zuvörderst, daſs die elektromotorische Kraft, welche nötig ist, das Mangan zu fällen, der Theorie sehr gut entspricht, welche 60,9 cal als Grenze verlangt. Allein diese Versuche geben noch zu einer andern und vielleicht interessanteren Bemerkung Veranlassung, denn die Abscheidung von Mangan und Sauerstoff durch den Einfluſs einer gewissen elektromotorischen Kraft verhindert nicht den Eintritt einer andern Reaktion, welche durch eine bedeutend schwächere elektromotorische Kraft bewirkt wird, nämlich die Abscheidung von Mangandioxyd und von Wasserstoff.

Sobald die für den Eintritt der beginnenden Zersetzung nötige Kraft vorhanden ist, erfolgt die letztere Reaktion allein; steigert man die Energie bis zum Eintritte der erstgenannten Reaktion, so geht diese vor sich, ohne die andre zu verhindern. Oben wurde gezeigt, daſs dies auch der Fall bei der Elektrolyse des Ferrosulfats ist.

Eine ähnliche Beobachtung wie die bei den Versuchen mit Kaliumsulfat macht man, wenn man Quecksilber als negative Elektrode anwendet. Eine gewisse Kraft genügt, wie gezeigt wurde, um das Salz zu elektrolysieren unter Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff ohne Bildung von Kaliumamalgam. Mit gröſserer elektromotorischer Kraft tritt das Amalgam auf, ohne indessen die erste Reaktion zu unterdrücken.

Die beschriebenen Beobachtungen geben in ihrer Gesamtheit einen anschaulichen Begriff von dem, was man *das Prinzip der geringsten elektromotorischen Kraft bei der Elektrolyse* nennen kann, infolge dessen eine elektrolytische Zersetzung eintreten muſs, sobald die Summe der nötigen Energieen vorhanden ist. Das Prinzip bewahrheitet sich stets, wenn keine Polarisation der Elektrode, d. h. keine Bildung von Körpern eintritt, welche mit der Substanz der Elektroden innig verbunden bleiben und die Elektrolyse hemmen, indem sie eine elektromotorische Kraft von entgegengesetzten Zeichen entwickeln. Man weiſs, daſs dieser Umstand die elektrolytischen Untersuchungen bis jetzt sehr erschwert hat. Auch Vf. ist ihm bei denjenigen Versuchen, welche er zum Schlusse noch beschreibt, begegnet.

Unterwirft man Kaliumnitrat, NO_6K, der Elektrolyse, so ist zur Spaltung desselben in Säure und Base und gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff eine Kraft von —48,2 cal nötig. Aber der Wasserstoff kann durch Säure absorbiert werden, indem er verschiedene Verbindungen (Ammoniak, salpetrige Säure etc.) bildet, wobei +34,5 cal entwickelt werden (Essai de Mécanique chimique, Supplément, p. 3), welche um 12,1 cal, resp. 9,3 cal oder 2,8 cal je nach der Reaktion vermindert werden. Die zur Elektrolyse nötige Kraft reduziert sich demnach auf —26 cal, resp. —23 cal und —16 cal. Indem Vf. Versuche in dieser Richtung anstellte, beobachtete er folgendes: 1 Dan. (24,5 cal) oder 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27 cal) bewirkten nichts. Dagegen entwickelten 3 Dan. (73,5 cal) Gas an beiden Polen. 2 Zn-Pt + 3 Zn-Cd (64 cal) wirkten in derselben Weise. In diesem letzteren Falle trat zuerst der Sauerstoff am positiven Pol und später der Wasserstoff am negativen Pol, obgleich in geringer Menge, auf. Man brachte hierauf die beiden Platindrähte in Berührung, rieb sie an einander und trennte sie wieder, worauf alle Gasentwickelung aufhörte. Man kehrte die Pole um, und die Gasentwickelung begann von neuem. Man brachte die Elektroden abermals in momentane Berührung und trennte sie wieder: die Gasentwickelung hörte wiederum auf und begann allmählich von selbst unter zunehmender Beschleunigung.

Ähnliche Erscheinungen wurden mit den folgenden Systemen beobachtet: 2 Zn-Pt + 2 Zn-Cd (54 cal); 2 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (46 cal); 2 Dan. + 1 Zn-Cd (57 cal); 2 Dan. (49 cal) und selbst mit 2 Zn-Pt (38 cal); aber die Gasentwickelung begann, nachdem sie durch den Kontakt der Elektroden unterbrochen war, in den meisten Fällen nicht wieder von selbst. Mitunter hörte die Gasentwickelung sogar nach Verlauf einiger Augenblicke freiwillig auf. Man sieht, daſs hier verwickelte Polarisationserscheinungen eintreten. Die Thatsachen sind so störend, daſs es dem Vf. nicht möglich war, die Grenzen der Elektrolyse zu bestimmen.

Das Ammoniumsulfat hat zu ähnlichen Beobachtungen Veranlassung gegeben. Es ergiebt sich a priori, daſs die reine und einfache Elektrolyse —14,5—34,5 = —49 cal verlangt, welche Menge um 12 bis 14 cal vermindert werden muſs, infolge der Oxydation des Ammoniaks, woraus sich ein Wert von 35 bis 37 cal ergiebt. Die Versuche zeigten, daſs 1 Dan. (24,5 cal) keine Wirkung übt, während 2 Dan. + 1 Zn-Cd (57 cal) am negativen Pol Gas entwickeln. Mit 2 Zn-Pt + 2 Cd-Zn (54 cal) beobachtet man Gas an beiden Polen; eine momentane Berührung derselben hatte nur eine Verlangsamung der Gasentwickelung zur Folge. Mit 2 Zn-Pt (38 cal) tritt schon Gas auf; eine momentane Berührung der Elektroden unterdrückt die Entwickelung, welche nach Umkehrung des Stromes wieder beginnt etc. Die Zahl 38 kommt der theoretischen nahe, aber die Polarisation verhindert sie zu bestimmen.

Das Natriumacetat endlich würde, wenn es sich glatt nur in Essigsäure und Natronhydrat spaltete, unter Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff —47,8 cal verlangen; allein man weiſs nach Kolbe, daſs der Sauerstoff am positiven Pol die Säure oxydiert unter Bildung von Methyl und Kohlensäure:

$C_4H_4O_4$ verdünnt + O = C_2H_3 Gas + HO + C_2O_4 gelöst, entw. . . . +10 cal,

wodurch sich obiger Wert auf ca. —38 cal vermindert. In der That hat Vf. keine Gasentwickelung beobachtet mit 1 Dan. (24,5 cal); 1 Zn-Pt (19 cal); 1 Zn-Pt + 1 Zn-Cd (27 cal); 1 Zn-Pt + 2 Zn-Cd (35 cal); dagegen trat beträchtliche Zersetzung mit 3 Dan.

(73,5 cal) ein. Mit 2 DAN. (49 cal); 1 Zn-Pt + 3 Zn-Cd (43 cal) und selbst mit 2 Zn-Pt (38 cal) beginnt die Reaktion, aber sie wird durch momentane Berührung der Elektroden unterbrochen, tritt nach Umkehrung des Stromes wieder ein etc. Die Grenze der elektromotorischen Kraft würde hiernach der Theorie entsprechen, aber die Polarisationserscheinungen lassen kein genaues Resultat zu.

Kurz, sobald Polarisation eintritt, bleibt die Grenze der elektromotorischen Kraft so lange unbestimmt, als man nicht die wahre Natur der eintretenden Erscheinungen kennt. Abgesehen aber von dieser Komplikation läfst sich wohl die neue Relation, welche die Minimalgröfse der zur elektrolytischen Zersetzung nötigen Kraft als erwiesen betrachten. (C. r. **93**. 757—62. [14.*] Nov. 1881.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, *Bildung und Zersetzung von Metallsalzen durch das gleiche Metall.* Die Vff. beschreiben einen Versuch, welcher sich auf die Substitution von Metallen in Metallsalzen bezieht. In geschmolzenes Chlorsilber wurde eine Platte metallisches Silber gelegt, welche in kurzer Zeit zum Teil mit Krystallen metallischen Silbers bedeckt war, die sich augenscheinlich aus dem Silbersalze abgeschieden hatten. Diese Bildung erscheint auf den ersten Augenblick so ungewöhnlich, dafs man geneigt ist, sie einer Verunreinigung des metallischen Silbers zuzuschreiben. Da die silberne Platte durch die gebildeten Krystalle indessen weder schwerer noch leichter geworden war, so ging daraus hervor, dafs ein Teil des Silbers in dem Metallsalze durch das metallische Silber der Platte ersetzt wurde, während sich eine gleiche Menge aus dem Salze auf der Platte in Gestalt von Krystallen niederschlug. Eine gleiche Substitution des Silbers durch sich selbst fand auch statt, wenn anstatt des geschmolzenen Chlorsilbers geschmolzenes Jodsilber benutzt wurde; aufserdem zeigte sich dieselbe Bildung von Metallkrystallen auf den gleichen Metallen, wenn man Kupfer in geschmolzenes Chlorkupfer, Eisen in geschmolzenes Chloreisen oder Zink in geschmolzenes Chlorzink legte. Dafs diese Erscheinung nicht durch Verunreinigung oder verschiedene physikalische Beschaffenheiten der verwendeten Metallstücke herbeigeführt wurde, ging daraus hervor, dafs die Krystallbildung auch selbst dann noch stattfand, wenn statt der gewalzten Metallstücke Krystalle, die auf elektrolytischem Wege erzeugt waren, in die geschmolzenen Chlormetalle gelegt wurden. Durch weitere Experimente wurde bewiesen, dafs diese Bildung und Zersetzung der Metallchloride durch einen elektrischen Strom hervorgebracht werde, der durch die ungleiche Erwärmung des in das geschmolzene Metallsalz gelegten Metalles erzeugt wird. Dieser elektrische Strom wurde durch ein Galvanometer nachgewiesen, und zwar wandert das Metall von der wärmeren Stelle zur kälteren hin, wo es sich eben in Gestalt von Krystallen niederschlägt. In einen Schmelztiegel mit geschmolzenem Chlorsilber wurden zwei Silberstäbchen gehalten, deren äufsere Enden durch einen Draht verbunden wurden, und darauf die eine Seite des Tiegels mehr erhitzt als die andre. Nach einigen Minuten war der kältere Stab mit Silberkrystallen bedeckt, während der wärmere glatt erschien. (London, Physical Society 1881.)

D. Tommasi, Über die *Elektrolyse des Wassers.* In seiner letzten Mitteilung (**80**. 737) hat Vf. gezeigt, dafs man Wasser durch ein einziges Zink-Kupfer- oder Zink-Kohle-Element mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen kann, wenn man als positive Elektrode ein Metall benutzt, das unter dem Einflusse des VOLTA'schen Stromes durch den Sauerstoff des Wassers oxydiert wird. Alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, können sich unter diesen Umständen mit Sauerstoff verbinden und müssen demnach die genannte Wirkung hervorbringen können. Vf. vervollständigt zunächst seine erste Mitteilung, indem er zeigt, dafs, wenn eine der beiden Elektroden des Voltameters aus Aluminium, Zink oder Kohle besteht, die Zersetzung des Wassers eintritt.

Zink-Kohle-Element mit verdünnter Schwefelsäure.

Aluminium +, Aluminium — Aluminium —, Kupfer + Aluminium —, Blei +	Mehr oder weniger starke Gasentwickelung am negativen Pol.
Aluminium +, Silber —	Schwache Gasentwickelung am Silber.
Aluminium +, Gold —	Schwache Gasentwickelung am Golde.
Aluminium —, Silber + Aluminium +, Blei — Aluminium —, Blei +	Keine Wasserzersetzung.

Benutzt man ein Zink-Kohle-Element mit Chromatlösung, so erhält man dieselben Effekte, aber mit gröfserer Intensität. Die einzige Thatsache, welche bemerkt zu werden

verdient, ist die, daſs das Wasser zersetzt werden kann, wenn die negative Elektrode aus Aluminium und die positive aus Silber besteht: die Gasentwickelung findet am Aluminium statt; das Silber bedeckt sich mit einer Oxydschicht.

Zink-Kohle-Element mit verdünnter Schwefelsäure.

Zink +, Zink —	Die Zinkbleche werden natürlich durch dieses angesäuerte Wasser lebhaft angegriffen; während der Passage des Stromes hat man hierin keine Änderung wahrnehmen können.
Zink +, Platin — Zink +, Silber — Zink +, Kupfer —	Ziemlich starke Gasentwickelung am negativen Pol.
Zink +, Blei — Zink +, Zinn —	Schwache Gasentwickelung am negativen Pol.
Zink —, Platin + Zink —, Silber + Zink —, Kupfer + Zink —, Zinn + Zink —, Blei +	Keine Wasserzersetzung oder doch wenigstens keine Gasentwickelung am negativen Pol.
Kohle +, Kohle —	Schwache Gasentwickelung am negativen Pol, welche erst einige Augenblicke nach Schlieſsung des Stromes eintritt.
Kohle +, Platin —	Gasentwickelung am negativen Pol. Nimmt man statt Platin Silber, Aluminium oder Gold, so beobachtet man stets eine Wasserzersetzung.
Kohle +, Blei —	Keine Zersetzung. Es tritt nur eine Gasentwickelung um das Blei ein, wenn das Blei zuvor als positive Elektrode gedient hat; diese Gasentwickelung hört übrigens nach einigen Augenblicken auf.
Kohle —, Platin + Kohle —, Aluminium + Kohle —, Gold + Kohle —, Blei + Kohle +, Kupfer —	Keine Zersetzung von Wasser.

Mit einem Dichromat-Element erhält man ähnliche, aber intensivere Wirkungen.

Diese Mitteilung war bereits geschrieben, als die erste Arbeit von Berthelot: „Über die Grenzen der Elektrolyse" erschien. Derselbe sucht darin auf Grund thermischer Daten die vom Vf. mitgeteilten Erscheinungen zu erklären (siehe S. 3). Diese Erklärung von Berthelot ist genau diejenige, welche dem Vf. von Anfang an vorschwebte, und er versichert, daſs er dieselbe schon verschiedenen Chemikern vor Berthelot's Veröffentlichung mitgeteilt hat. Wenn er es gleichwohl unterlassen hat, eine Theorie seiner Beobachtungen zu geben, so geschah dies nur deshalb, weil er dieselbe für völlig ungenügend hielt. Denn wenn einerseits eine gewisse Menge von Calorien durch Bildung von Kupfersulfat frei werden, so findet andrerseits eine Absorption von Calorien infolge der Zersetzung desselben Sulfats statt; da nun diese beiden Reaktionen gleich und entgegengesetzt sind, so können sie offenbar keinen Einfluſs auf die Zersetzung des Wassers ausüben.

Schon in seiner ersten Mitteilung hat Vf. gezeigt, daſs bei dem Paar Platin — und Kupfer + das Kupfer sich unter Bildung von Sulfat löst, welches sich alsbald wieder zersetzt und Kupfer auf dem Platin abscheidet, ohne daſs hierdurch die Gasentwickelung am negativen Pol aufhört. Wenn man dem angesäuerten Wasser des Voltameters einen Krystall von Kupfersulfat zusetzt, so wird die Kupferlösung sofort durch den Volta'schen Strom zersetzt, das Kupfer scheidet sich auf dem Platin ab und bedeckt es vollständig; aber ungeachtet dieser Zersetzung hört die Wasserzersetzung dadurch nicht auf. Es ist demnach nicht wahrscheinlich, daſs die Zersetzung des Wassers in diesem Falle denselben supplementären Energien zuzuschreiben sei, welche aus der Oxydation des Kupfers und der Verbindung des Kupferoxyds mit Schwefelsäure resultieren, wie Berthelot annimmt. Vf. wird dieſse Versuche übrigens fortsetzen. (C. r. **93**. 790—92. [14.*] Nov. 1881.)

N. N. Chamantoff, *Photographie des roten und ultravioletten Teiles des Sonnenspektrums auf Kennet's Bromgelatineemulsion.* (Z. rusk. chim. obsc. **13**. [2.] 16. Jan. 1881.)

K. D. Krajevic, *Geissler'sche Röhren.* Mit verdünnten Gasen gefüllt geben die Geissler'schen Röhren unter dem Einflusse von Induktionsfunken eine Reihe bekannter Lichterscheinungen. Man kann dieselben Erscheinungen auch erzielen, ohne eine Luft-

pumpe in Anspruch nehmen zu müssen, wenn man die Röhre mit Wasserdampf füllt und einen Teil der Röhre in eine Kältemischung senkt. Bei gewöhnlicher Temperatur (16°), wo die Dampfelasticität gleich 13,5 mm, zeigt sich der Induktionsfunken in Gestalt einer leuchtenden Linie, von einer Elektrode zur andern reichend. Bei Erniedrigung der Temperatur kondensiert sich ein Teil der Dämpfe, die Spannung sinkt; zugleich erweitert sich die leuchtende Linie, bis sich schliefslich die ganze Röhre mit Licht füllt. Beträgt die Temperatur der Kältemischung 20—25°, so erhält man Stratifikation. Ähnliche Erscheinungen zeigt eine mit Quecksilberdämpfen gesättigte Röhre, mit dem einzigen Unterschiede, dafs bei gewöhnlicher Temperatur die Elektricität nicht durchgeht (Elektrodenentfernung ·50 mm, 8 GRENET'sche Elemente und eine gröfsere Spirale). Beim Anwärmen der Röhre zeigt sich Stratifikation. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 266—67. Mai. [31.* März.] 1881.)

M. N. Teploff, *Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung.* Anlässlich der vorstehenden Mitteilung von KRAJEVIC macht Vf. nachstehende Mitteilung: Wird aus einem Kolben, der etwas Schwefelsäure und eine oben zugeschmolzene, unten in die Säure tauchende Glasröhre enthält, die Luft ausgepumpt, so erfolgt die Luftverdünnung anfänglich im Kolben, hierauf erst erstreckt sie sich auf das Röhrchen, so dafs die Verdünnung im letzteren immer kleiner sein wird, als im Kolben. Bringt man vor Beginn des Versuchs einen Tropfen Wasser in den oberen Teil des Glasröhrchens, so geht aufänglich die Verdünnung so vor sich, wie im ersten Falle; sobald aber die Verdünnung einen bedeutenderen Grad erreicht hat, macht sie einen Sprung, indem sich plötzlich, und zwar sehr stark, die Verdünnung in der Röhre allein vergröfsert, wie aus dem momentanen Aufsteigen der Säure in der Röhre (um etwa 2 cm) zu ersehen ist. So wird also in der Röhre eine gröfsere Verdünnung erreicht, als mittels der Luftpumpe. Der beschriebene Versuch erklärt eine für den ersten Moment unbegreifliche Erscheinung. Wird aus dem inneren Raume von Röhren, die in ihrer Verbindung eine GEISSLER'sche Luftpumpe vorstellen, die Luft ausgepumpt und darauf die Vorrichtung der Ruhe überlassen, so beginnt die erzielte Verdünnung allmählich abzunehmen. Man sollte erwarten, dafs diese Abnahme am raschesten anfangs vor sich gehe, so lange die Druckdifferenz am gröfsten ist, während thatsächlich das Umgekehrte geschieht. Wird die Verdünnung bis zu der sogen. absoluten Leere fortgesetzt, so braucht es viele Stunden, bis die Verdünnungsabnahme am Quecksilbermanometer wahrnehmbar wird. Hat aber der Verdünnungsgrad einmal in gewissem Mafse abgenommen, so beginnt er rascher als zuvor zu sinken. Wenn auch diese Versnche nicht beweisen, dafs die „absolute Leere", d. h. ein von permanenten Gasen freier Raum, bei Zimmertemperatur keine Wasserdämpfe enthält, wenn Schwefelsäure zugegen, so machen sie doch die Voraussetzung wahrscheinlich, dafs es in einem ähnlichen Vakuum keine Hg-Dämpfe geben wird bei Anwesenheit von Schwefel. KRAJEVIC's Beobachtung, dafs das absolute Vakuum (in oben erinnertem Sinne) trotz Anwesenheit von Hg, d. h. trotz vorausgesetzter Anwesenheit von Hg-Dämpfen, elektrische Funken nicht durchlasse, so lange nicht das Hg angewärmt wird, scheint dem Vf. dafür zu sprechen, dafs bis zur Anwärmung auch keine Dämpfe vorhanden waren. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 267—68. Mai. [31.* März.] 1881.)

K. D. Krajevic, Über die *Grenzen der mit Quecksilberluftpumpen erreichbaren Verdünnung und über die Ursachen der Unvollkommenheit solcher Vorrichtungen.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 335—48. Mai. 1881.)

W. Lermontoff, *Ein Luftthermometer für Vorlesungszwecke.* Das Thermometerreservoir ist mittels eines beweglichen Kupferröhrchens mit einer fix angebrachten Glasröhre verbunden, deren unteres Ende durch ein Kautschukröhrchen mit einer zweiten offenen Röhre in Verbindung steht, die die Niveaugleichstellung des Hg ermöglicht. Zum Einlassen des Gases in das Reservoir dient statt des Hahnes ein Hg-Verschlufs, bestehend aus einer hohen dünnen, an die fixe Röhre seitlich (10 cm unter dem normalen Hg-Stande) angeschmolzenen Röhre. Die Skala ist auf einen Spiegel aufgetragen, dessen Beleg abgenommen ist, so dafs beide Röhren durch das Glas zu sehen sind. Auf der rückwärtigen, dem Auditorium zugekehrten Seite ist eine Teilung in ganze Centimeter aufgetragen. Es läfst sich so die Höhendifferenz des Hg bis auf 0,1 mm bestimmen, während die Hörer zugleich den Verlauf des Versuches an der rohen, von weitem sichtbaren Skala mit verfolgen können. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 333. Juni. [28.* April.] 1881.)

3. Anorganische Chemie.

A. Lidoff, *Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Oleonaphta mit Schwefel.* Besser als Paraffin eignet sich für den besagten Zweck Oleonaphta, das sich unter Einwirkung von geschmolzenem und auf 350—400° C. erhitztem Schwefel unter Bildung von H_2S zer-

setzt. Ein $^1/_4$ Liter-Kolben mit am Halse angesetzter Gasableitungsröhre wird mit Schwefel beschickt; in der oberen Kolbenöffnung steckt ein Kork mit einer unter einem stumpfen Winkel gebogenen Kapillarröhre, die bis zur halben Kolbenhöhe reicht. Sie steht mittels eines Kautschukschlauches mit einem Syphon aus kapillarer Röhre, in Oleonaphta tauchend, in Verbindung. Der Kautschukschlauch trägt eine Schraubenklemme. Der Kolben wird am Sandbade erhitzt und, sobald der Schwefel zu sublimieren anfängt, die Klemme etwas geöffnet und der Zuflufs von Oleonaphta so reguliert, dafs nur etwa 3—5 Tropfen per Minute einfallen. Die Gasentwickelung geht dann rasch und regelmäfsig von statten. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 514. Labor. d. Sokoloff'schen Manuf. Oktob. 1881.)

M. M. P. Muir und **R. Threlfall**, *Einflufs des Wassers auf die Einwirkung des Chlors auf Jodkalium.* Vf. hat diesen Prozefs ganz eingehend studiert und die Resultate in Tafeln und Kurven zusammengestellt. Die anscheinend einfache Reaktion ist in Wahrheit einigermafsen verwickelt. (Chem. N. **44.** 237. 11. [3.] November 1881. London, Chem. Soc.)

M. M. P. Muir, *Auflösung von Mangansuperoxyd und Manganerzen in Salzsäure.* Der Vf. bestätigt die Beobachtung von Pickering, dafs Jodkalium die Auflösung beschleunigt. Die Geschwindigkeit wurde nahezu verdoppelt durch Zusatz eines Überschusses von KJ. (Chem. N. **44.** 237. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

M. M. P. Muir und **C. E. Robbs**, *Notiz über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Zink und Zinn.* Starke Schwefelsäure, $7H_2SO_4 + 2H_2O$, übt keine Einwirkung auf Zink aus, bis die Temperatur erreicht ist, bei welcher die Schwefelsäure unter Entwickelung von SO_2 und Abscheidung von Schwefel zersetzt wird; etwas weniger konzentrierte (7 : 4) wirkt ähnlich. Mit noch mehr verdünnter Säure (1 : 1) wird keine schweflige Säure, sondern nur Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel entwickelt. Mit schwächerer Säure beginnt die Einwirkung bei niedriger Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff und Spuren von Schwefelwasserstoff. Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Zinn bei gewöhnlicher Temperatur ist sehr unbedeutend; es wird etwas SO_2 entwickelt und wenig Schwefel abgeschieden; bei höherer Temperatur verstärkt sich die Wirkung und H_2S beginnt aufzutreten. Mit Säure von 1 : 1 wird H_2S bei niedriger Temperatur entwickelt und bei 120° treten H, H_2S, SO_2 und S gleichzeitig auf; eine mehr verdünnte Säure übt unterhalb des Siedepunktes nur sehr geringe Einwirkung aus unter Entwickelung von H und H_2S; mit einer Säure $H_2SO_4 + 7H_2O$ wird nur Wasserstoff entwickelt. (Chem. N. **44.** 237. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

W. Markownikoff, *Notiz über die Desaggregation von Zinn.* In der chemischen Litteratur finden sich über diesen Gegenstand nur wenige Angaben. Vf. hatte Gelegenheit, eine interessante Desaggregation an Zinnkannen aus dem Depot der Moskauer Intendantur zu beobachten. Dieselben waren wie mit Wunden bedeckt. Die Zerstörung begann damit, dafs stellenweise die Oberfläche matt ward, hernach aufquoll und alsbald in Löcherbildung überging, bis schliefslich die Gefäfse zu Pulver zerfielen. Von den in Gebrauch stehenden Kannen erlitt keine einzige diese Veränderung. Das Magazin ist kalt, die dort begonnene Zerstörung ging aber auch im geheizten Raume ungestört weiter, liefs sich jedoch durch Ausschneiden der schadhaft gewordenen Stellen aufhalten. Das Material war ganz rein, bis auf etwa 0,3 p. z. Pb und Spuren Sb. Der Umstand, dafs von den gleichzeitig gegossenen und deponierten Gefäfsen manche ganz unverändert blieben, deutet darauf, dafs nicht die Kälte allein, sondern auch noch andere Umstände an der Veränderung des Zinns Teil haben, möglicherweise auch die raschere oder langsamere Abkühlung nach dem Gusse. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 358—60. Mai 1881.)

Th. Wilm, *Nachtrag zur Chemie der Platinmetalle.* Anknüpfend an seine frühere Publikation (**81.** 37) teilt Vf. die Resultate der fortgesetzten Untersuchung mit, die der Hauptsache nach folgendes ergaben: 1. Eine verhältnismäfsig leichte Löslichkeit der mittels Fe, Zn, H oder Natriumformiat gefällten Platinmetalle, bez. des Palladiums und Rhodiums, in Salzsäure bei Luftzutritt; 2. reines Rhodium zeigt gegen Wasserstoffgas ein solches Absorptionsvermögen, wie es kaum dem Palladium zukommt. Dieses Vermögen ist gröfser oder kleiner, je nach der Darstellungsweise, resp. der Oberflächenbeschaffenheit des Metalles; 3. Verunreinigungen von unedlen Metallen (Cu, Pb) lassen sich von den Metallen der Platingruppe durch Reduktionsmittel nicht entfernen. Letztere reifsen beim Ausfallen immer einen Teil der unedlen Metalle mit sich, eine charakteristische Eigenschaft, begründet entweder in Kontaktwirkung oder Oberflächenanziehung oder wirklich chemischer Verwandtschaft. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** [2.] 360—69. Mai 1881.)

A. Étard, Über das *Cuprocuprisulfit.* Dieses von Chevreul entdeckte Salz läfst sich in reichlichen Mengen darstellen, wenn man einen raschen Strom schweflige Säure in eine kalt gesättigte Lösung von essigsaurem Kupfer einleitet, welche 77 g Salz im Liter enthält; die Temperatur während des Versuches ist 65°. Man unterbricht den Strom, sobald die Lösung, welche anfangs durch Ausscheidung eines flockigen Niederschlages von

$SO_3Cu_2, SO_3Cu, 5H_2O$ verdünnt war, sich durch rasches Absetzen des CHEVREUIL'schen Salzes in Form eines feinkörnigen krystallinischen Niederschlages klärt. Die Bildung des CHEVREUIL'schen Salzes erfolgt nach der Gleichung:

$$4[(C_2H_3O_2)_2Cu + 3SO_2 + 6H_2O = SO_3Cu_2, SO_3Cu, 2H_2O + 8C_2H_4O_2 + SO_4Cu.$$

Hierbei bildet sich zuerst durch Wechselzersetzung Cuprisulfit, welches sehr unbeständig ist und die schweflige Säure oxydiert, um Cuprosulfit und ein Sulfat zu geben. Das Cuprosulfit seinerseits verbindet sich mit noch unzersetztem Cuprisulfit zu einem beständigen Doppelsalze. Dasselbe ist identisch mit dem von CHEVREUIL, RAMMELSBERG, BÖTTINGER, DÖPPING und PÉAN DE SAINT-GILLES erhaltenen Salze. Seine Dichte beträgt 3,57. Wird es in einem geschlossenen Gefäfse mit Natriumdisulfit mit wäfseriger schwefliger Säure oder destilliertem Wasser auf 180° erhitzt, so verwandelt es sich in Schwefelsäure und krystallinisches metallisches Kupfer:

$$SO_3Cu_2, SO_3Cu, 2H_2O = 2H_2SO_4 + 3Cu.$$

Durch Erhitzung in einem Strome von schwefliger Säure, Kohlensäure oder Kohlenoxyd auf 180° verliert es 26 p. z. seines Gewichtes (ber. 25,8) und hinterläfst einen krystallinischen Rückstand von basischem Sulfit, SO_3Cu_2, CuO. Die über 180° entweichenden Produkte sind immer ein Gemenge von $2H_2O + SO_2$. Das ursprüngliche Salz ist also ein saures Salz. Wird es bei 180° mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so verwandelt es sich in Cu_3S_2 und in Schwefelverbindungen. Bei Rotglühhitze giebt es mit Kohlensäure gleiche Moleküle von Cu_2O und CuO. Diese Spaltungen veranlassen den Vf. zur Aufstellung der rationellen Formel: $(OH)_2S{-}O{-}Cu_2{-}O{-}S\begin{matrix}/OH\\ -O\\ \backslash OCu\end{matrix}$; dem basischen Salze kommt dann die Formel $O_2{=}S{=}(OCu_2)_2$ zu. Diese Formel, in welcher der Schwefel als vierwertiges Element angenommen ist, läfst die Existenz einer Reihe von Substitutionsprodukten voraussehen, über welche Vf. später berichten wird. (C. r. **93**. 725—27. [7.*] Nov. 1881.)

M. M. P. Muir, Über die *Einwirkung von Cyankalium auf Wismutnitrat*. Hierdurch erhielt BOEDEKER ein rotbraunes Salz, welchem er die Formel $Bi_2O_5, 2H_2O$ gab. In einer früheren Notiz teilte Vf. mit, dafs er die Verbindung ebenfalls erhalten, dafs sie aber, wenn sie bei 250° getrocknet wird, die Zusammensetzung Bi_4O_7 habe. Eine genauere Untersuchung hat indefs zu dem Resultate geführt, dafs der Körper Cyan enthält und entweder die Formel $Bi_7(CN)_6O_{16}$ oder $2Bi(CN)_3 5Bi_2O_5$ hat. Dieses Wismutoxycyanid sieht wie Bleisuperoxyd aus. Es löst sich in heifser konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Der Vf. teilt Genaueres über die Bildung und Reaktionen desselben mit. Bei der Einwirkung von konzentrierter heifser Kalilauge entsteht Bi_4O_7 als schwerer dunkelgrauer, krystallinischer Körper, welcher sich an Luft und Licht nicht verändert und sich leicht in starker Salpetersäure zu einer purpurroten Flüssigkeit löst. (Chem. N. **44**. 236. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

M. M. P. Muir, Über das *Atomgewicht des Wismuts*. Bei der Bestimmung des Chlors im Wismutchlorür fand DUMAS das Atomgewicht des Metalles gleich 210,44. SCHNEIDER erhielt durch Umwandlung eines bekannten Gewichtes von Wismut in das Hydrat, Glühen und Wägen des Oxydes 208,005. Unter Benutzung der neueren Atomgewichtszahlen erhielt man durch Umrechnung der DUMAS'schen Zahlen 209,86, und der SCHNEIDER'schen 207,5. Vf. hat vor einiger Zeit von neuem eine Atomgewichtsbestimmung dieses Metalles unternommen, aber nicht gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Die Analyse des Wismutchlorürs, wobei das Chlor volumetrisch bestimmt wurde, ergab 211,58, Gewichtsanalyse 209,35. (Chem. N. **44**. 236. 11. [3.] November 1881. London, Chem. Soc.)

M. M. P. Muir, *Beobachtungen über die Halogensalze des Wismuts*. Vf. hat die Einwirkung von Wasserstoffsäuren verschiedener Konzentration auf Bi_2O_3 studiert. Die Reaktionen der Säuren sind einander sehr ähnlich, doch wird die der Jod- und Fluorwasserstoffsäure durch die gröfsere Unlöslichkeit und Beständigkeit der entsprechenden Haloïdsalze modifiziert, so dafs sehr verdünnte Jodwasserstoffsäure angewendet werden mufs, wenn man die Bildung von BiOJ erreichen will, während man das Bi_2O_3 mit HF kochen mufs, um es ganz in Oxyfluorid umzuwandeln. Wahrscheinlich macht auch die Bildung von Doppelsalzen, wie: BiF_3, 3HF und BiOF, 2HF die Reaktion noch komplizierter. (Chem. N. **44**. 236. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

P. Hautefeuille, Über *krystallisiertes Cadmiumsulfat und Zinksulfat*. (C. r. **93**. 824—27. [21.*] Nov. 1881.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

A. Karwowsky, *Analyse von Fledermausexkrementen.* 16,08 p. z. Wasser, 64,39 organ. Substanz (ohne N) [darunter Harnstoff], 8,60 Stickstoff, 2,14 Na- und K-Phosphat, 3,55 Kieselsäure, 2,50 Kalk, 0,05 Magnesia, 2,45 Phosphorsäure, 0,18 Schwefelsäure, Spuren Kupfer, 0,06 Verlust.

M. Giunti's Angabe (**80**. 234), die von ihm untersuchten Exkremente hätten 0,8 p. z. CuO enthalten, hält Vf. für unglaubwürdig und durch das Unterlassen der nötigen Vorsicht bei der Analyse bedingt. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 387—88. Mai. [Febr.] 1881. M. Wolica.)

Aug. Morgen, Über das *Ammoniakbindungsvermögen einiger Salze.* Aus den Versuchen hat sich ergeben, daſs es von den in Untersuchung gezogenen Substanzen vor allem der Gips und das Chlormagnesium sind, welche sich als besonders geeignet erwiesen haben, die Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks zu verhindern, daſs jedoch auch das schwefelsaure Magnesium, sowie die Staſsfurter Mineralien Kaïnit und Kieserit für denselben Zweck brauchbar sind, und daſs daher auch die zuletzt genannten Stoffe da, wo sie billig und leicht zu beschaffen sind, mit Vorteil werden Verwendung finden können zur Beseitigung der Verluste, welche dem Landwirte durch Verflüchtigung des kohlens. Ammoniaks erwachsen. Ganz besonders macht der Vf. auf das hohe Bindungsvermögen des Chlormagnesiums für kohlens. Ammoniak aufmerksam, welches dieses Salz als ein ganz besonders geeignetes Mittel gegen die Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks erscheinen läſst; es fordert dieser Umstand zur Anstellung von Versuchen in der Praxis auf, um so mehr, als dieses Salz zu sehr billigem Preise zu haben ist, und Versuche mit demselben in der Praxis, so viel dem Vf. bekannt ist, bisher noch nicht ausgeführt worden sind. Vor noch nicht allzu langer Zeit würde der Vf. es nicht gewagt haben, dieses Salz zu empfehlen, da er alsdann den Einwurf hätte befürchten müssen, daſs durch Anwendung des Chlormagnesiums als Einstreusalz dem Boden Chlorverbindungen zugeführt würden, welche man als für dem Pflanzenorganismus schädliche oder geradezu giftige Stoffe hielt. Heute jedoch glaubt er, daſs ihm dieser Vorwurf nicht mehr gemacht werden wird, nachdem Maercker in seinem zu Anfang des Jahres 1880 erschienenen Werke „Die Kalisalze und ihre Anwendung in der Landwirtschaft“ das Irrige dieser bisher so verbreiteten Ansicht in überzeugendster Weise nachgewiesen und dargethan hat, daſs in vielen Fällen die unreinen, d. h. chlorhaltigen Kalisalze, indem sie als indirekte Düngemittel wirken, gröſsere Erfolge aufzuweisen haben, als die reinen chlorfreien Salze. (Landw. Vers.-Stat. **27**. 183—95. Dez. 1881. Halle.)

J. Ritter v. Moser, Untersuchungen über *Futterhafer.* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 209 bis 213. Dez. 1881. Wien, landw.-chem. Versuchsstat.)

G. Lechartier, *Veränderung in der Zusammensetzung von Futtergewächsen beim Aufbewahren derselben im Silo.* Vf. hat gezeigt, daſs grüne Futterkräuter während ihrer Aufbewahrung im Silo eine Gärung erleiden, deren Sitz die vegetabilische Zelle ist. Kohlensäure, Essigsäure, Alkohol werden gebildet, wodurch sich das Gewicht der Substanz vermindert. Der Verlust an Kohlensäure allein stieg bis auf 2,18 p. z. bei der Gärung des Mais; für Klee erhielt man 8,280 g aus 583 g Futter, also 1,42 p. z. Das Gewicht des Alkohols ist geringer als das der Kohlensäure. Der Vf. hat den Zersetzungsprozeſs genau studiert, indem er die näheren Bestandteile in dem Futtermittel zur Zeit der Einbringung in den Silo und nach Wiederentfernung bestimmte. — Die Resultate sind folgende:

Nähere Bestandteile	Mais			Klee		
	Vor der Gärung	Nach der Gärung	Verlust	Vor der Gärung	Nach der Gärung	Verlust
Kohlensäure, entwickelte	„	2,180	„	„	1,42	„
Wasser und flüchtige Subst.	79,120	80,580	„	76,420	76,380	„
Alkohol	„	1,342	„	„	„	„
Stickstoffhalt. Substanzen	2,465	2,232	0,233	4,810	4,249	0,561
Ammoniak	0,021	0,024	„	0,026	0,083	„
Glykose	2,064	0,143	1,921	0,474	0,452	0,022
Zucker	0,983	0,063	0,920	0,457	0,304	0,153
Stärke	4,302	3,863	0,439	4,230	1,456	2,774
Pektinstoffe	0,344	0,178	0,166	1,303	0,501	0,802
Cellulose	6,337	5,939	0,398	8,015	7,191	0,824
Fette	0,099	0,149	„	0,241	0,372	„
Gesamtverlust			4,077			5,136

Hieraus ergiebt sich: 1. Eine geringe Verminderung der stickstoffhaltigen Substanz, eine geringe Zunahme der Ammoniakmenge jedenfalls infolge der Verminderung der Eiweifskörper; 2. ein weit beträchtlicherer Verlust an Kohlehydraten. (C. r. **93.** 734—37. [7.*] Nov. 1881.)

M. Pettenkofer und **C. Voit**, Zur Frage *der Ausscheidung gasförmigen Stickstoffes aus dem Tierkörper.* Die Vff. unterziehen die Arbeit von Seegen und Nowak (**79.** 378), durch welche diese zu dem Resultate gekommen waren, dafs regelmäfsig ein ansehnlicher Teil des vom Eiweifszerfall herrührenden Stickstoffes durch Haut und Lungen ausgeschieden werde, einer ausführlichen Kritik.

I. Um das in Anwendung gezogene Sauerstoffgas vor der Verunreinigung mit dem Stickstoff der Luft zu schützen, bewahrten Seegen und Nowak das Gas in einem mit einer Ölschicht abgesperrten Gasbehälter auf. Die Vff. untersuchten zunächst, ob die Ölschicht in der That vor jeder Diffusion des Stickstoffes der Umgebung schützt. Sie weisen auf eine Reihe von Thatsachen hin, welche dafür sprechen, dafs der Sauerstoff der Luft durch eine Ölschicht hindurchdringt; eine Lösung von Indigweifs färbt sich unter einer Ölschicht durch Sauerstoffaufnahme blau, Eisenoxydullösung wird unter gleichen Bedingungen oxydhaltig. Vff. füllten einen Glasgasometer mit Kohlensäure, verdrängten alsdann einen Teil der Kohlensäure durch Rüböl und wiederum einen Teil des Öles durch 100 ccm luftfreies Wasser, so dafs also das Wasser durch eine Ölschicht von der Kohlensäure getrennt war. Das Wasser erwies sich nach 24 Stunden als stark kohlensäurehaltig und zwar hatten die 100 ccm 22,5 ccm Kohlensäure durch die Ölschicht hindurch aufgenommen; umgekehrt gab auch CO_2-haltiges Wasser durch Rüböl hindurch CO_2 an die darüberstehende Luft ab. Mit Hilfe eines an die untere Tubulatur des Bunsen'schen Gasometers angesetzten Manometers überzeugten sich Vff., dafs die Aufnahme von CO_2 durch eine Ölschicht sehr schnell erfolgt, so dafs nach $25\frac{1}{2}$ Stunden eine Druckdifferenz von 206 mm Wasser vorhanden war. Ferner bewahrten die Vff. frisch bereiteten und vollkommen N-freien Sauerstoff genau in derselben Weise, wie Seegen und Nowak, auf. Nach 7 tägigem Stehen enthielt derselbe 1,52 Volumproz. Stickstoff, nach 4 Wochen 6 p. z. Die von Seegen und Nowak angewendete Ölschicht schliefst somit die Verunreinigung des Sauerstoffes durch Stickstoff nicht aus, und dieses ist nach den Vffn. eine der Ursachen dafür, dafs S. und N. am Ende des Respirationsversuches mehr Stickstoff in der Luft des Respirationskastens fanden, als zu Beginn desselben.

II. Eine zweite Quelle für die Verunreinigung des Sauerstoffes durch N fanden die Vff. in dem zur Bereitung des Sauerstoffes angewendeten Gemische von Braunstein und chlorsaurem Kali. Dasselbe liefert stets ein bald mehr, bald weniger durch Stickstoff verunreinigtes Sauerstoffgas. Auch das Ammoniak, das sich aus den Exkreten der Tiere entwickelt, kann eine Vermehrung des N bewirken, da es nach der Verbrennung durch Kupferoxyd in den Respirationskasten zurückkehrt; doch ergaben sich diese Verunreinigungen nach direkten Versuchen geringer, als Vff. geneigt gewesen waren, a priori anzunehmen. Die Angabe von S. und N., dafs die Tiere nach längerem Verweilen in dem Respirationsapparate Krankheitserscheinungen zeigten, führten Vff. auf die Vermutung, dafs der von S. und N. angewendete Sauerstoff von vornherein nicht ganz rein gewesen sein möchte. In der That fanden sie in dem aus Braunstein und chlorsaurem Kali dargestellten Schwefel etwa 0,26 Volumproz. Chlor. Nimmt man an, dafs der von S. und N. verwendete Sauerstoff 0,95 p. z. Stickstoff enthalten habe, so wird dadurch allein schon das von S. und N. gefundene Plus an N im Respirationskasten erklärt; jedoch ist nach den Vffn. die Annahme eines so hohen N-Gehaltes nicht notwendig, da die Versuchsanordnung noch in anderer Richtung fehlerhaft ist.

III. Ein Hauptvorwurf, den die Vff. S. und N. machen, liegt darin, dafs die Temperatur der Luft im Respirationskasten durch ein einziges Thermometer bestimmt ist. Die Vff. überzeugten sich, dafs an verschiedenen Stellen eines Respirationskastens, in dem sich 3 Kaninchen befanden, die Temperatur bis um 3,4°C. differierte. In den Versuchen von S. und N. mufsten aufserdem noch mancherlei andere Momente auf eine ungleichmäfsige Luft in dem Kasten hinwirken. Bei dem grofsen Einflusse, welchen die Temperatur auf das Volum der Gase hat, ist aber die Übereinstimmung der Temperatur der entnommenen Gasprobe und der zu untersuchenden Luft eine Hauptgrundlage der Analyse, bei deren mangelhafter Beachtung die gröbsten Fehler entstehen können. Sehr auffallend finden die Vff., dafs bei allen Versuchen von S. und N. die Temperatur des Versuchsraumes nahezu dieselbe war: nur zwischen 16,8 und 17,9°C. schwankte, eine Konstanz, die Pettenkofer und Voit nie herbeiführen konnten. Dieselben kommen somit zu dem Schlusse, dafs die von S. und N. beobachtete Ausscheidung gasförmigen Stickstoffes nur das Resultat mangelhafter Beobachtung ist. Bezüglich des Abschnittes IV. kann auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Biol. **16.** 508 durch Med. C.-Bl. **19.** 840—42. 12. Nov. 1881.)

Beiträge zur Untersuchung der Milch,

von

Dr. Louis Janke,

Staats-Medizinal-Chemiker in Bremen.

(Schluſs.)

Für sämtliche im Jahre 1879 ausgeführten Untersuchungen normaler Kuhmilch, 147 an der Zahl, und zwar sowohl Marktmilch, Stallproben und Milch vom Vereine wurde erhalten:

Als	niedrigste Zahl	1,0245
„	höchste Zahl	1,0340
„	mittlere Zahl	1,0297.

Im Jahre 1878 wurden 43 Proben Marktmilch untersucht, das mittlere spez. Gewicht derselben war = 1,0292.

In der Zeit vom 1. April 1880 bis Ende März 1881 (Veröffentlichungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes 1881. Nr. 28 S. 149) erhielt ich nach 56 Untersuchungen der Milch des milchwirtschaftlichen Vereins zu Bremen (nur noch 3 Stallungen) für das spez. Gewicht

als	niedrigste Zahl	1,0295
„	höchste Zahl	1,0332
„	mittlere Zahl	1,0311

und nach den in letztgenannter Zeit überhaupt ausgeführten 214 Bestimmungen:

als	niedrigste Zahl	1,0216
„	höchste Zahl	1,0370
„	mittlere Zahl	1,0308.

Es dürfte hier angebracht sein, frühere Angaben über das spez. Gewicht normaler Kuhmilch zu citieren.

Klencke (Verfälschung der Nahrungs- und Genuſsmittel und Getränke, Leipzig 1858. 493) giebt 1,026—1,032 (bei 15°C.) an.

Langbein (Populär wissenschaftl. Vorträge: „Die Genuſsmittel“, Leipzig und Heidelberg 1869. 18) sagt einfach: „das spez. Gewicht der Milch ist 1,02.“

Martiny (Die Milch, ihr Wesen und ihre Verwertung. 2 Bde. Danzig 1871. 1. Bd. 74) weist unter dem reichlichen, von ihm gesichteten Materiale über das spez. Gewicht der Kuhmilch Zahlen von 1,0248—1,0400 auf, er giebt jedoch für die Milch ganzer Stallungen die Zahlen von 1,0289—1,0335 an, womit meine Angaben über das mittlere spez. Gewicht der Milch ganzer Stallungen annähernd übereinstimmen.

Feser (Polizeiliche Kontrolle der Marktmilch. Zwei Vorträge. Leipzig 1878. 13) teilt auſser den bereits im Werke von Martiny angegebenen Zahlen noch weitere Angaben mit; danach ist das spez. Gewicht der Milch nach:

Feser	= 1,0280—1,0400	für einzelne Kühe
Simon	= 1,030 —1,0350	für einzelne Kühe
Quevenne	= 1,0288—1,0364	für einzelne Kühe
Schärer	= 1,0260—1,0320	für einzelne Kühe
Feser	= 1,0290—1,0340	für Mischmilch ganzer Stallungen.

VIETH (Die Milchprüfungsmethoden und die Kontrolle der Milch in Städten und Sammelmolkereien. Bremen 1879. 9) führt aus: „Nach den mit größter Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen neuer Forscher kann das spez. Gewicht der Milch einzelner Kühe, wenn sie gesund sind und nicht unter abnormen Verhältnissen gehalten werden, zwischen 1,025 und 1,040, das der Milch von einem Viehstapel von mindestens 4 Kühen zwischen 1,029 und 1,034 schwanken."

Wie weit in gerichtlichen Fällen oder im allgemeinen und bei Ausübung der Marktkontrolle die alleinige Bestimmung des spez. Gewichtes der Milch Wert hat, dürfte wohl sehr treffend DIETZSCH (Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigung und Verfälschung. 3. Aufl. Zürich 1879. S. 1 und folgende) ausführen und sollte es allgemeine Beherzigung finden, daß in die einschlägige Litteratur nicht ohne weiteres Angaben, wie „ein spez. Gewicht von 1,016 und 1,041" (VERNOIS und BECQUEREL in Paris) aufgenommen werden, ohne wenigstens mit einer Bemerkung versehen zu sein, ob hier Verfälschung der Milch oder Krankheit (auch wohl besonderer Zustand) der betreffenden Kuh vorliegt.

Bei der Annahme einer giltigen Norm für das spez. Gewicht von Marktmilch kann weder auf die Milch einzelner Kühe Rücksicht genommen, noch dürfen Zahlen als Grenzwerte aufgestellt werden, die nach Untersuchung von abnormer Milch erhalten worden sind (ich verweise hier auf Nr. 28 in Tabelle II. β); nur ganze Stallmilch mehrerer Kühe ist zu berücksichtigen. Bei der Marktkontrolle kann das spez. Gewicht allein nie den Maßstab für verfälschte oder unverfälschte Milch abgeben.

Demgemäß kann ich mich mit dem Grundsatze 2 (FLÜGGE, Lehrb. der hygienischen Methoden. Leipzig 1881. 379) von E. SELL, W. KIRCHNER, F. SOXHLET, V. KLENZE, P. VIETH, ORTH und WITTMACK, wonach nur solche Milch (Marktmilch), deren spez. Gewicht außerhalb der Grenzen von 1,029—1,033 liegt, als verdächtig angesehen werden muß, nicht einverstanden erklären, vielmehr halte ich dafür, daß stets die chemische Untersuchung als die allein maßgebende ausgeführt werden muß.

II. *Fettbestimmungen in der Milch.*

a. *Aus der Trockensubstanz ohne Seesand.*

Das HOFMEISTER'sche Schälchen (wie früher erwähnt) mit Trockensubstanz wird fein zerrieben in eine Filtrierpapierhülse gebracht und, nachdem diese gut verschlossen, im SOXHLET'schen Apparate (Pol. J. 1879. **232**) mit Äther entfettet.

b. *Aus der Trockensubstanz mit Seesand.*

Das Schälchen mit Trockensubstanz und Seesand wird in einem (mit einer Öffnung für das Glaspistill versehenen Glasplatte) bedeckten Porzellanmörser vorsichtig zerstoßen und fein gepulvert, das Pulver mit völlig trocknem und nicht zu fein gepulvertem Marmor innig gemischt und in einer am unteren Ende spitz ausgezogenen und hier mit einem festen Baumwollpfropfen von entfetteter Baumwolle versehenen, 1,8 cm weiten und 60 cm langen Glasröhre mit Äther entfettet.

Das Gemenge von Milchtrockensubstanz, Glasschalenpulver, Seesand und Marmorpulver hat in der so beschickten Röhre eine Höhe von ca. 45 cm. Zur Extraktion des Fettes genügen, wie viele Versuche gezeigt haben, 80 g Äther. Aus der ätherischen Fettlösung wird der Äther durch Destillation entfernt und das zurückbleibende Fett bei. 100°C. bis zum übereinstimmenden Gewichte gewogen.

c. *Fettbestimmung nach Soxhlet's aräometrischer Methode**.

In Tabelle II. α und β ziehe ich (aufser den angegebenen Methoden) noch die vorgenannte aräometrische Methode zur Ermittelung des Fettgehaltes der Milch in Vergleich.

Die Ausführung geschieht, wie SOXHLET angegeben, indem gemessene Mengen Milch (200 ccm), Kalilauge (10 ccm vom spez. Gewichte 1,26—1,27) und Äther (60 ccm, wasserhaltig) zusammengeschüttelt werden, bis das in der Milch enthaltene Fett vom Äther gelöst und sich in einer klaren Schicht auf der Oberfläche der so behandelten Milch gesammelt hat. Wenn die ätherische Fettlösung vollständig klar ist, wird dieselbe mittels einer Gummipumpe in eine sehr zweckmäfsig konstruierte Glashülse (am Stativ des Apparates befindlich), in der sich das mit genauer Skala bezeichnete und mit Thermometer versehene Aräometer befindet, gedrückt, und so das spez. Gewicht ermittelt; aus einer dem Apparate beigegebenen Tabelle findet man dann die entsprechenden Gewichtsprozente Fett.

Die ganze Ausführung geschieht unter Einhaltung einer Temperatur von 17,5°C., jedoch lassen sich, nach Angabe von SOXHLET, kleinere Abweichungen von dieser Temperatur leicht korrigieren.

In einem Aufsatze: „Über technische Grundlagen für die polizeiliche Kontrolle der Milch“ (Mitteilungen aus dem Kaiserlich Deutschen Gesundheitsamte, herausgegeben von Dr. STRUCK, Ober-Regierungs-Rath, Direktor des Kaiserl. Gesundheitsamtes. Berlin 1881. 1. 378) bricht Hr. Dr. PREUSSE, Königl. Preufsischer Stabsarzt, ärztlicher Hilfsarbeiter im Kaiserl. Gesundheitsamte, vorläufig den Stab über die nene aräometrische Methode nach SOXHLET. Genannter Herr gelangt zu diesem Resultate auf Grund von sechs Bestimmungen, welche von ihm mit dem SOXHLET'schen Apparate ausgeführt und in dem betreffenden Aufsatze mit ca. 12 Fettbestimmungen (nach GERBER, HOPPE-SEYLER nach Eintrocknen der Milch mit Gips und Entfetten und mit dem Laktobutyrometer) in Vergleich gezogen werden. Es heifst am Fufse der bezüglichen Tabelle in vorgenanntem Aufsatze:

„Hiernach stellen sich bei Anwendung der SOXHLET'schen Methode so erhebliche Abweichungen von der gewichtsanalytischen Fettbestimmung heraus, dafs sie vorläufig für die Marktkontrolle nicht verwendbar erscheint.“

In dem Laboratorium der Sanitäts-Behörde zu Bremen ist der SOXHLET'sche Apparat seit Dezember 1880, und zwar mit gutem Erfolge in Gebrauch. In folgenden Tabellen sind die Resultate einer Anzahl vergleichender Milchfettbestimmungen nach der gewichtsanalytischen Methode a. und b. und der aräometrischen Methode von SOXHLET, sodann die spez. Gewichte und die trocknen Substanzprozente verzeichnet.

SOXHLET führte als Belege 52 mit seinem Apparate ausgeführte Milchfettbestimmungen an, welche, mit der gleichzeitig ausgeführten Gewichtsanalyse verglichen, Differenzen innerhalb der zweiten Dezimale ergaben, wie aus seiner Aufstellung ersichtlich. Nach nachstehenden Tabellen bin auch ich zu einem gleichen Resultate gelangt (eine Bestimmung, kurze Zeit nach Empfang des Apparates ausgeführt, lieferte eine Differenz von —0,14 p. z. gegen die gewichtsanalytische Methode).

* Zeitschrift des landwirthschaftl. Vereins in Bayern 1880. 659.

Tabelle II. α.

Vergleichende Bestimmungen des Fettgehaltes der Milch durch Gewichtsanalyse und nach der von Soxhlet angegebenen aräometrischen Methode.

Laufende Nr.	Spez.Gew. bei 15°C.	Troken-substanz bei 100° C.	Fettproz. Gew. analyt. Meth. a.	Meth. b.	Fettproz. mittels des Apparates von Soxhlet	Es differiert Methode a gegen b mit	Fettproz. im Mittel von a und b	Mit dem Apparate v. Soxhlet mehr oder weniger (gegen das Mittel)	Bemerkungen
1	1,0330	11,92	3,09	3,00	3,00	+0,09	3,04	—0,04	
2	1,0315	12,18	3,38	3,36	3,30	+0,02	3,37	—0,07	
3	1,0310	10,66	2,31	2,30	2,25	+0,01	2,30	—0,05	
4	1,0333	12,23	3,09	3,10	3,15	—0,01	3,09	+0,06	
5	1,0320	12,56	3,72	3,65	3,63	+0,07	3,68	—0,05	
6	1,0301	12,40	4,04	3,95	3,98	+0,09	3,99	—0,01	
7	1,0318	11,72	2,94	2,96	3,00	+0,01	2,96	+0,04	
8	1,0300	10,96	2,74	2,72	2,76	+0,02	2,73	+0,03	
9	1,0317	10,93	2,43	2,46	2,36	—0,03	2,44	—0,08	
10	1,0308	11,45	2,98	2,98	3,04	keine	2,98	+0,06	
11	1,0334	12,48	3,23	3,19	3,28	+0,04	3,21	+0,07	
12	1,0325	11,61	2,69	2,60	2,66	+0,09	2,64	+0,02	
13	1,0349	13,21	3,76	3,74	—	+0,02	3,75	—	
14	1,0312	10,90	2,60	2,69	—	+0,09	2,65	—	
15	1,0310	11,05	2,54	2,61	—	—0,07	2,58	—	
16	1,0307	11,13	2,39	2,40	—	—0,01	2,40	—	
17	1,0295	11,24	3,00	2,97	—	+0,03	2,98	—	
18	1,0320	11,38	2,70	2,68	—	+0,02	2,69	—	
19	1,0312	11,06	2,66	2,71	—	—0,05	2,69	—	
20	1,0287	11,53	3,32	3,34	—	—0,02	2,33	—	

Nach vorstehenden Resultaten ergiebt sich, daſs sowohl nach der einen wie nach der andern gewichtsanalytischen Methode genügend übereinstimmende Resultate erzielt werden; ich habe daher von weiteren vergleichenden gewichtsanalytischen Fettbestimmungen abgesehen und in der Folge, wie aus Tab. II. β ersichtlich, zum Vergleiche der einerseits nach der Soxhlet'schen aräometrischen und andrerseits nach der quantitativen Fettbestimmungsmethode erhaltenen Resultate nur je eine der letzteren (nach a. oder b.) benutzt.

Tabelle II. β.

Laufende Nr.	Spez.Gew. bei 15° C.	Trockensubstanz bei 100° C.	Fettproz. Gew. analyt. Meth. a.	Fettproz. Gew. analyt. Meth. b.	Fettproz. mittels des Apparates von SOXHLET	Mit dem Apparate v. SOXHLET mehr oder weniger (gegen das Mittel)	Bemerkungen
1	1,0316	11,37	—	2,54	2,55	+0,01	
2	1,0322	12,12	—	3,42	3,48	+0,06	
3	1,0280	10,31	—	2,80	2,72	—0,08	
4	1,0305	11,33	—	2,99	2,90	—0,09	
5	1,0278	11,49	3,57	—	3,53	—0,04	
6	1,0329	11,47	3,04	—	3,00	—0,04	
7	1,0302	11,58	3,30	—	3,39	+0,09	
8	1,0317	12,61	—	3,51	3,52	+0,09	
9	1,0300	11,28	—	3,12	3,12	keine	
10	1,0280	11,62	—	3,85	3,85	„	
11	1,0313	11,54	—	2,99	3,04	+0,05	
12	1,0324	13,59	—	3,31	3,23	—0,08	
13	1,0291	13,19	—	4,63	4,71	+0,08	
14	1,0312	11,37	—	2,87	2,91	+0,04	
15	1,0314	12,53	—	3,62	3,61	—0,01	
16	1,0301	12,47	4,27	—	4,36	+0,09	Bei der Bestimmung nach d. aräometrischen Methode n. 24 Stdn. klare Fettlösung
17	1,0332	10,60	2,15	—	2,07	—0,08	do. fettarme Milch n. 3 St. do.
18	1,0293	10,18	2,48	—	2,45	—0,03	do. do. do.
19	1,0333	12,77	3,85	—	3,82	—0,03	
20	1,0324	11,06	2,66	—	2,70	+0,04	
21	1,0310	11,70	—	2,81	2,87	+0,06	
22	1,0325	11,66	—	2,65	2,67	+0,02	
23	1,0317	9,74	2,70	—	2,61	—0,09	
24	1,0337	12,70	3,40	—	3,46	+0,06	
25	1,0320	11,60	2,86	—	2,86	keine	
26	1,0317	11,96	—	3,20	3,26	+0,06	
27	1,0323	12,71	3,77	—	3,73	—0,04	* Gewichtsanalyt. durch Eintrocknen der Milch mit Gips und Entfetten
28	1,0238	12,73	5,77	—	5,43	**	

* MARTINY sagt in seinem Buche: „Die Milch, ihr Wesen und ihre Verwertung", Danzig 1871. I. 126 bei Gelegenheit der Besprechung der Methode von HAIDLER (Eintrocknen der Milch mit Gips etc.): „Dr. KNOP in Möckern, jetzt Professor in Leipzig, empfahl (KNOP, agrikulturchemische Untersuchungen und Fütterungsversuche, 5. Bericht über die landwirtschaftl. Versuchsstation in Möckern etc. Leipzig 1857. S. 92) bei der Milchanalyse zum Eintrocknen der Milch statt des Gipses Sand zu benutzen, weil der Gips die Unannehmlichkeit bietet, bei 100° schon Wasser zu verlieren, daher nicht bis auf diese Temperatur erwärmt werden darf, auch sich schwer mit Äther erschöpfen läßt, und weil er mit dem Caseïn eine chemische Verbindung eingeht, während Sand nur als mechanisches Verteilungsmittel wirkt. Der trockne Rückstand war zur Extraktion mittels Äther vollkommen geeignet; er ließ sich durch leichtes Drücken fein pulverig erhalten, ohne im mindesten staubig zu sein, so daß er sich aus dem aufgegossenen Äther fast augenblicklich vollkommen klar absetzte." (Vorstehende Ansicht habe auch ich bei meinen Versuchen, die Fettbestimmungen der Milch durch Eintrocknen der Milch mit Gips und Entfetten, bestätigt gefunden. J.)

** Bei dieser „abnormen" Milch einer Kuh resultierten 24 Volumproz. Rahm. Der Fettgehalt der Milch konnte nur annähernd mit dem SOXHLET'schen Apparate bestimmt werden, da die in dem Apparate befindliche Skala nur bis ca. 68 und die Tabelle nur bis 66,0 reicht und 5,12 p. z. Fett angiebt.

Auch E. Egger (Ztschr. f. Biologie 1881; C.-Bl. 1881. 699—700) gelangt auf Grund von 18 Bestimmungen zu denselben Resultaten wie Soxhlet, und ist somit die Soxhlet'sche Methode sehr wohl zur Ausführung der Marktkontrolle geeignet, da sie an Genauigkeit und geringem Zeitaufwand nichts zu wünschen übrig läfst. Was noch den Einwand betrifft, dafs bei dem Apparate von Soxhlet die Abscheidung der Ätherfettschicht erst nach 12—36 Stunden erfolge, so ist dies (wie angegeben) nur bei entweder sehr fetten (über vierprozentigen) oder sehr mageren (unter 2,5 p. z.) Milchsorten ausnahmsweise der Fall.

Hrn. Rud. Grevenberg, Assistent am Laboratorium der Sanitätsbehörde, sage ich hiermit für seine andauernde Hilfeleistung bei den vergleichenden Bestimmungen meinen besten Dank.

Bremen. Chemisches Laboratorium der Sanitätsbehörde,
den 14. Dezember 1881.

Patente: E. St. Danziville, Paris. *Umwandlung von Holzmasse in Glykose und Alkohol und zugehörige Apparate.* Behandlung der Holzmasse mit Salzsäuregas und Auslaugen derselben; Eindampfen der Laugen im Vakuumapparat. (D. P. 11836 v. 23. März 1880.) — J. Denby, Huelva, Spanien. *Entphosphorung von Eisen.* Abwechselndes Einblasen von Luft und reduzierenden Gasen (Gichtgas oder Ammoniak). (E. P. 690 v. 15. Febr. 1880.) — H. Despecher, Paris. *Apparat zum Destillieren kohlen- und wasserhaltiger Stoffe.* Einführung stickstoffreicher Luft, wobei Ammoniak entstehen soll, auch soll dadurch Wassergas hergestellt werden. (D. P. 9451 v. 10. Dez. 1878.) — C. F. Dehnicke, Pankow. *Anstrichmasse.* 10 Tle. Kölner Leim, 100 Tle. Wasser, 2 Tle. Kaliumchromat, 15 Tle. Leinölfirnis, 15 Tle. Glycerin, 100—130 Tle. Farbstoff. (D. P. 13684 v. 19. Aug. 1880.) — J. G. C. Dehaynin, Paris. *Neuerungen in der Herstellung von Wassergas.* Überhitzter Wasserdampf streicht durch weifsglühenden Coaks. (D. P. 12264 v. 7. Jan. 1880.) — A. Domeier und C. J. Marzell, London. *Darstellung des künstlichen Alizarins.* Behandlung der Alizarinschmelze mit heifsem Wasser, Einleiten von schwefliger Säure, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Alizarins, Behandlung der Mutterlauge mit Ätzkalk. (D. P. 12938 v. 11. Aug. 1880.) — A. Domeyer und J. Marzell, London. *Darstellung von reinem künstlichem Alizarin.* Behandlung der Schmelze der Anthrachinonsulfosäure mit Wasser und Neutralisieren des Alkalis mit schwefliger Säure etc. (E. P. 2784 vom 7. Juli 1880.)

Inhalt: Berthelot, Unters. über die Elektrolyse 17. — Chamantoff, N. N., Photographie des Sonnenspektrums 21. — Danziville, E. St., Umwandlung von Holzmasse in Glykose 32. — Dehaynin, J. G. C., Neuerungen in der Herstellung von Wassergas 32. — Dehnicke, C. F., Anstrichmasse 32. — Denby, J., Entphosphorung von Eisen 32. — Despecher, H., Apparat zum Destillieren 32. — Domeyer, A., und J. Marzell, Darstellung des künstlichen Alizarins 32; Darst. von reinem künstlichem Alizarin 32. — Etard, A. Cuprocuprisulfit 23. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Bildung und Zersetzung von Metallsalzen 20. — Hautefeuille, P., Krystallisiertes Kadmium- und Zinksulfat 24. — Janecek, G., Elektrolyse von Salzlösungen 17. — Janke, L., Untersuchung der Milch 27. — Karwowsky, A., Analyse von Fledermausexkrementen 25. — Krajevic, K. D., Geissler'sche Röhren 21; Grenze der Verdünnungen mit Quecksilberluftpumpen 22. — Lebedeff, J., Ausdehnung des Kautschuk durch Wärme 17. — Lechartier, G., Veränderung des Futters beim Aufbewahren 25. — Lermontoff, W., Luftthermometer zu Vorlesungen 22. — Lidoff, A., Darst. von Schwefelwasserstoff aus Oleonaphta 22. — Markownikoff, W., Desaggregation von Zinn 23. — Morgen, A., Ammoniakbindungsvermögen der Salze 25. — Moser, J. Ritter von, Futterhafer 25. — Muir, M. M. P., Auflösung von Mangansuperoxyd u. Manganerzen in Salzsäure 23; Einw. von Cyankalium auf Wismutnitrat 24; Atomgewicht des Wismut 24; Halogensalze des Wismut 24. — Muir, M. M. P., und R. Threlfall, Einw. von Chlor auf Jodkalium 23. — Muir, M. M. P., und C. E. Robbs, Schwefelsäure auf Zink und Zinn 23. — Pettenkofer, M., und C. Voit, Ausscheidung von N aus dem Tierkörper 26. — Sluginoff, N. P., Galv. Leitungsfähigkeit der Metalle 17. — Teploff, M. N., Geissler'sche Röhren 22. — Tommasi, D., Elektrolyse des Wassers 20. — Wilm, Th., Chemie der Platinmetalle 23.

Erschienen:

Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. **9. Liefg.** Vollständig in **14** Lieferungen à 3 Mark.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 3. **Chemisches Central-Blatt.** 18. Januar 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Williamson, *Bequeme Darstellung von Kohlensäure.* Vf. empfiehlt als billiges und bequemes Material zur sofortigen Bereitung von reiner Kohlensäure ein Gemisch von 120 Teilen doppeltschwefelsaurem Natron und 84 Teilen doppeltkohlensaurem Natron, welches man als feines Pulver an einem trocknen Orte unbegrenzt lange aufbewahren kann. Beim Gebrauche von Kohlensäure hat man nur nötig, Wasser zuzufügen. (Mon. des produits chimiques **15.** 1881; Pharm. Centralh. **22.** 560. Ende Dez. 1881.)

B. Rathke, Über die *Reduktion der Kohlensäure durch Kohle.* Die Reduktion der Kohlensäure durch Kohle nach der Gleichung $C + CO_2 = CO + CO$ ist deswegen eine auffällige Erscheinung, weil die Vereinigung von CO + O 66,810, die von C + O dagegen nur 30,150 Wärmeeinheiten entwickelt; der ganze Prozefs also den Erfahrungen der Thermochemie widerspricht. Wenn nun auch das Überwiegen der Kohlemasse über die Masse des CO eine stärkere Anziehung des O erklärt, so verdient andererseits die bisher noch nicht sicher entschiedene Frage, ob eine derartige Reduktion eine vollständige sei, wegen ihres theoretischen Interesses eingehender geprüft zu werden. Vf. hat zu diesem Zwecke Kohlensäure in langsamem Strome durch ein mit Holzkohlen gefülltes, geräumiges, eisernes Rohr geleitet, das in einem Ofen zu starker Glut erhitzt worden, und erhielt in der That von dem austretenden Gase stets einen starken Niederschlag in Barytwasser durch unzersetzte CO_2. Auch als er den Versuch in Glasröhren ausführte und die Kohlensäure mit den glühenden Kohlen eine halbe Stunde lang in Berührung liefs und dann noch bis zur vollständigen Abkühlung der zugeschmolzenen Röhre wartete, erhielt er von dem Gase bedeutende Niederschläge in Barytwasser. Vf. hält es danach für unmöglich, Kohlensäure vollständig in Kohlenoxyd umzuwandeln, und erblickt hierin eine Stütze für den allgemeinen Satz, dafs alle chemischen Prozesse, welche an sich Wärme binden, wahrscheinlich immer begrenzt sind. (Abhandl. der naturf. Ges. zu Halle **15.** 225; Naturf. **14.** 504. 24. Dez. 1881.)

C. Scheibler und **D. Sidersky,** Über die *Löslichkeit des Strontiumhydroxydes in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.* Die Versuche wurden mit dem krystallisierten Ätzstrontium, $Sr(OH)_2 + 8H_2O$, angestellt. Die Ergebnisse sind in der zweiten Spalte der Tabelle auf nächster Seite zusammengestellt, wobei zu bemerken ist, dafs die Zahlen die Mittelwerte mehrfach bei derselben Temperatur erhaltener Resultate sind, welche stets nur wenig unter einander differierten. Die dritte Spalte enthält die entsprechenden, einer andern Tabelle entnommenen Gehalte der Strontianlösungen. Diese Tabelle ist auf Grund einer graphischen Aufzeichnung der direkt gewonnenen Resultate unter Interpolation der Werte für die zwischenliegenden Temperaturgrade entworfen.

Temperatur nach Cels.	Gewichtsteile SrO in 100 Gewtn. d. Lösung		Differenz-Teile	Temperatur nach Cels.	Gewichtsteile SrO in 100 Gewtn. d. Lösung		Differenz-Teile
	gefundene Teile	berechn. Teile			gefundene Teile	berechn. Teile	
1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
0	0,35	0,35	0	59	2,94	2,93	—0,01
11	0,47	0,50	+0,03	65	3,74	3,62	—0,12
13	0,52	0,53	+0,01	67	4,03	3,87	—0,16
20	0,69	0,68	—0,01	68	4,16	4,01	—0,15
21	0,70	0,71	+0,01	69	4,20	4,27	+0,07
24	0,77	0,79	+0,02	75	5,29	5,30	+0,01
40	1,48	1,48	0	79	6,24	6,26	+0,02
41	1,54	1,54	0	81	6,91	6,90	—0,01
43	1,66	1,66	0	85	9,08	9,00	—0,08
44	1,69	1,72	+0,03	88	10,74	10,80	+0,06
48	1,91	1,99	+0,08	90	11,95	12,00	+0,05
50	2,13	2,13	0	101,2	19,34	19,40	+0,06
57	2,80	2,74	—0,06				

(Scheibler's Neue Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. **7**. 257—59. Mitte Dez. 1881.)

D. Klein, Über die *Konstitution der Silico- und Borowolframsäure*. Durch die Untersuchungen von LAURENT ist festgestellt, dafs die bis dahin als Diwolframate betrachteten Salze eine verwickeltere Zusammensetzung haben und durch die Formel $5M_2O,12WoO_3 + nAq$ bezeichnet werden müssen, in welcher Formel M ein einwertiges Metall bedeutet. Diese Formel wurde später durch MARIGNAC und besonders durch die Entdeckung der Silicowolframate bestätigt. Die letztern bilden zwei isomere Gruppen, die Silicoduodeciwolframate, $12WoO_3,SiO_2,4M_2O + nAq$, und die Wolframsilicate, $SiO_2,12WoO_3,4M_2O + nAq$. Dieselben besitzen starken Säuren gegenüber eine grofse Beständigkeit, während die Wolframate und die Metawolframate in der Wärme sehr leicht durch Säuren zersetzt werden. Die von dem Vf. entdeckten Borowolframate gehören ebenfalls zwei Reihen an, den Boroduodeciwolframaten, $12WoO_3,B_2O_3,4M_2O + mAq$, und den Wolframboraten, $9WoO_3,B_2O_3,2M_2O + mAq$.

Die Boroduodeciwolframate geben nach längerer Einwirkung von Säuren, besonders von Chlorwasserstoffsäure, einen Niederschlag von Wolframsäurehydrat und gehen in die beständigeren, durch Säuren unzersetzbaren Wolframborate über. Alle Borowolframate geben mit überschüssigem Alkali ein Parawolframat und ein Polyborat. Die Parawolframsäure, $5H_2O,12WoO_3 + xAq$, hat bis jetzt noch nicht isoliert werden können, und MARIGNAC stellt ihre Existenz in Abrede. Es ist wahrscheinlich, dafs, wenn sie existiert, ihr Molekül wegen seiner geringen Beständigkeit sich in gewöhnliches Wolframsäurehydrat und Wasser spaltet. Doch ist man durch die Existenz der oben genannten Salze und Säuren zu der Annahme genötigt, dafs sie wirklich existiert. In dem hypothetischen Molekül $5H_2O,12WoO_3 + xAq$ scheinen acht Hydroxyle zu existieren, welche sowohl durch basische Reste, wie OK, oder durch einatomige Reste mehrbasischer Säuren substituierbar sind. Sind alle zehn Hydroxyle durch basische Reste ersetzt, so hat man ein Parawolframat; sind zwei von ihnen durch einatomige Säurereste ersetzt, so entstehen die oben genannten Säuren; sind endlich acht Hydroxyle durch basische Reste und zwei durch einbasische Säurereste ersetzt, so entstehen die Salze dieser Säuren. Dieses Verhalten ist ähnlich dem, welches die Phenole der aromatischen Reihe zeigen, in denen auch gewisse Hydroxyle sowohl durch Säure- als auch durch Basenreste ersetzt werden können.

Die thermische Untersuchung der Silicowolframate und der Borowolframate dürfte nicht ohne Interesse sein. Es wäre hier zu untersuchen, ob die Verbindungswärme der Kieselsäure bei der Bildung der Silicoduodeciwolframate ihrer Gröfse nach von derselben Ordnung ist, wie die Ätherifikationswärme in der fetten Reihe; die gleichen Untersuchungen könnten auch auf die Boroduodeciwolframate ausgedehnt werden. Weiter wäre festzustellen, ob die Verbindungswärme eines jeden der acht basischen Reste bei der Ersetzung der acht Hydroxyle in der hypothetischen Parawolframsäure gröfser ist, als die Wärme, welche durch Substitution eines der beiden letzten Hydroxyle durch denselben basischen Rest entwickelt wird. Die Metawolframsäure von SCHEIBLER, $4WoO_3,H_2O$, würde sich vorzüglich gut zu einer solchen Versuchsreihe eignen. Sie ist bei Gegenwart von überschüssigem Alkali löslich, giebt zuerst Parawolframat und dann gewöhnliches Wolframat. Die Analogie zwischen den Körpern der aromatischen Reihe und den von der Wolframsäure abgeleiteten Säuren liefse sich noch weiter verfolgen, indem die Boro-

wolframate und Silicowolframate von einer geschlossenen Kette zu derivieren scheinen. (Bull. Par. **36.** 547—49. 5. Dez. 1881.)

4. Organische Chemie.

D. Mendelejeff, Über *Bakunaphta.* Die fraktionierte Destillation der dem Vf. gelieferten Naphta (spez. Gew. 0,881—0,886 bei 15°C.) hat gezeigt, dafs sich die Zusammensetzung derselben und der daraus erhaltenen Produkte präzis und bequem graphisch ausdrücken lässt, wenn man die Prozente als Abscissen und die Dichten als Ordinaten aufträgt. Für Rohnaphta ist die Kurve gewöhnlich nahe einer gebrochenen Geraden. Für eine Naphta vom spez. Gewichte 0,8845 entsprachen z. B. die Beugungspunkte den Prozentziffern 4, 19½ und 75½ und den Dichten 0,790, 0,846 und 0,932. Eine blofse vielmalige, selbst mit guter Dephlegmation verbundene fraktionierte Destillation vermag ohne Zuhilfenahme von Reagentien die natürliche Naphta nicht in die einzelnen Kohlenwasserstoffe zu scheiden. Die Quantitäten der Fraktionen von nahem spez. Gewichte sind fast gleich. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation zeigten sich die Intervalle der Siedetemperaturen (t) unverändert, auf das spez. Gewicht (D) bezogen wieder durch fast gerade Linien ausdrückbar, insbesondere zwischen 100—180°: $D = 669{,}5 + 0{,}80\,t$ und zwischen $D = 712{,}9 + 0{,}56\,t$, die Dichte des Wassers (15°) = 1000 gesetzt. Der graphische Ausdruck der Zusammensetzung und der Eigenschaften der Naphta ermöglicht allerlei praktische Berechnungen und eine bequeme Methode des Qualitätsvergleiches der Produkte. Die verschiedenen Produkte haben einen kleinen Diffussionskoëffizienten, daher sich verschiedene Naphtasorten schwer mit einander mischen und die schwereren sich unter den leichteren lagern. Frühere Versuche (Lieb. Ann. **114.** 165) ergaben, dafs für Naphtakohlenwasserstoffe der Koëffizient der Änderung der Dichte mit der Temperatur (immer gewöhnliche Temperaturgrenzen) für einen gegebenen Kohlenwasserstoff als konstant angesehen werden kann und dafs er in den Verhältnissen kleiner wird, als die Dichte oder der Homologie-Koëffizient zunimmt, so dafs — die Dichte des Wassers = 1000 gesetzt — die Gröfse dieses Koëffizienten

$$\frac{d.t}{dt} = -[0{,}00635\,D - 0{,}000\,004\,5\,D^2 - 1{,}44],$$

wenn die Dichte D 750—900 ist. Infolge der Zersetzung, die mit der Dichte der Fraktionen zunimmt und namentlich dann stark ist, wenn diese über 0,83 beträgt, entwickeln sich bei der direkten Destillation brennbare Gase, die das Volum der Naphta selbst einigemale überschreiten. Die Gewinnung schwerer Öle kann daher nur mittels überhitzter Dämpfe geschehen. Diese Öle (schwerer als Kerosin) lassen sich leicht vollständig ausreinigen. Ein solches Produkt vom spez. Gewichte 0,87 ist farblos, geruchlos, ohne Rückstand verbrennlich, verbrennt in einer Stunde um 4 g bei Kerzenstärke, entzündet sich bei 170° und höher, so dafs es, mit Kerosin verglichen, als gefahrlos bezeichnet werden mufs. Nach Abdestillieren von drei Vierteilen der Öle bleibt ein Teer zurück, der ohne weitgehende Zersetzung nicht destillierbar ist; er liefert gegen Ende der Destillation eine Reihe leichter, flüssiger Kohlenwasserstoffe, verschieden von den Fraktionen der Rohnaphta, von bei gleicher Dichte höherer Entflammungs- und Siedetemperatur (0,74—0,87, Siedep. 110—320°); sie besitzen einen eigentümlichen, angenehmen Geruch und lassen sich leicht vollständig nitrieren. Die Kurve, welche die Relation zwischen Dichte und Siedepunkt für diese Kohlenwasserstoffe des Naphtateers ausdrückt, liegt in der Mitte zwischen jener der Baku- und der amerikanischen Naphta. (Ähnliche Kurven, konstruiert für verschiedene andre homologe und isomere Reihen, ermöglichen Analogieen in der Natur der Kohlenwasserstoffe aufzufinden, was Vf. für die Folge in Aussicht stellt.) Aus demselben Bakuteer wird auch ein *Vaselin* erhalten, das in allen seinen wesentlichen Eigenschaften dem amerikanischen gleicht, wenn auch sein spez. Gewicht ein höheres ist, wie dies ja überhaupt allen Bakunaphtaprodukten im Vergleiche zu denen der amerikanischen Naphta eigen ist. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 454—56. Oktober. [10.* Sept.] 1881.)

P. van Romburgh, Über das *β-Chlorallylchlorid und einige seiner Derivate.* (Bull. Par. **36.** 549—57. 5. Dez. 1881; C.-Bl. 1881. 422.)

A. Smirensky, Über *Diallyläthylcarbinol.* In der Reihe tertiärer Alkohole der Formel $C_nH_{2n-3}OH$ mit 2 Allylradikalen war bisher das Diallylmethylcarbinol (**76.** 293. 819) und zwei isomere Diallylpropylcarbinole (**78.** 628. 705) bekannt. Vf. machte sich an das Studium des Zwischengliedes. Die Darstellung desselben geschah in analoger Weise wie bei den früher angeführten Carbinolen. Das Diallyläthylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 175—160° bei 743,5 mm Druck, unlöslich in Wasser, hat ein spez.

Gewicht von 0,8776 bei 0°, 0,8637 bei 17°. Mit Chamäleon in alkalischer Lösung oxydiert, liefert er Oxalsäure, nebst geringen Mengen einer zweiten, bisher nicht näher bestimmten Säure. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 488—89. Chem. Laborat. der Kasan'schen Univ. Okt. 1881.)

M. Markownikoff u. **T. Kablukoff**, Über *Hexylglycerin*. (Vgl. **30.** 791). Wenn schon die Darstellung und Untersuchung der höheren Homologen des Glycerins überhaupt von Interesse ist, so ist dies um so mehr rücksichtlich der möglichen Hexylglycerine der Fall, insofern als sich diese bereits den Zuckerarten nähern. Vff. unternahmen es, eines der Hexylglycerine darzustellen, wobei sie vom Butallylmethylcarbinol, $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH(OH)CH_3$ (Würtz's Diallylhydrat) ausgingen. Dieses wurde nämlich mit überschüssigem Essigsäureanhydrid esterifiziert, der erhaltene essigs. Ester, $C_6H_{11}(OC_2H_3O)$ vom Siedep. 157—158°, in Eisessig gelöst, unter Kühlung mit Brom bis zur Färbung und mit etwas Essigsäureanhydrid versetzt, alsdann mit Silberacetat im zugeschmolzenen Kolben auf 120° erhitzt. Nach 66 Stunden war die Flüssigkeit bromfrei; sie wurde vom AgBr abfiltriert, die Essigsäure abdestilliert, das rohe Triacetin mit Soda gewaschen und schliefslich bei vermindertem Druck destilliert. Die Hauptmenge ging zwischen 192—196° bei etwa 100 mm Druck über. Das Triacetin ist eine dicke, fast farblose Flüssigkeit, beim Atmosphärendrucke mit einiger Zersetzung zwischen 280—285° siedend, löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser; spez. Gewicht bei 0° = 1,1087, bei 55° = 1,0579, Ausdehnungskoëffizient zwischen 0—55° = 0,000 873. Behufs Überführung in das Glycerin wurde das Triacetin mit PbO verseift, die wässrige Glycerinlösung nach Ausfällen des Bleies mit H_2S zuerst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet. Das Glycerin siedet unter 10 mm Druck bei 181°, ist sehr dickflüssig, farblos, löslich in Wasser, in Alkohol und in Alkohol-Äther, unlöslich in Äther. Das spez. Gewicht = 1,1012 bei 0°, der Geschmack bittersüfs, von anhaftenden geringen Mengen niedriger siedender Produkte etwas unangenehm. Seiner Abstammung nach ist es ein primär-sekundäres Glycerin der Formel:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3.$$

Mit PH liefert es ein bei 69° siedendes Hexylen, augenscheinlich identisch mit jenem aus Mannit und Dulcit (Methylpropyläthylen). Bei der Reduktion von Butylallylmethylcarbinol wurde auch ein zwischen 254—262° siedender Körper erhalten, dessen Analyse für das Pinakon

$$\begin{array}{l}(C_3H_5)—CH_2—C(OH)—CH_3\\ \qquad\qquad\qquad\ \ | \\ (C_3H_5)—CH_2—C(OH)—CH_3\end{array}$$

spricht. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 353—58. Moskau. Markownikoff's Labor. an der Univ. Mai 1881.)

Al. Saytzeff, Über *das Produkt der Reduktion von Chlorsuccinyl und über normale* (γ-)*Oxybuttersäure*. Vf. erhielt seinerzeit (**73.** 803) durch Reduktion von Succinylchlorid eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$, die er entweder für Bernsteinsäurealdehyd, $CHO—CH_2—CH_2—CHO$, oder das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure, $CH_2—CH_2—CH_2—CO$, hielt. Spätere Untersuchungen führten ihn dann zur Annahme

$$\underbrace{CH_2—CH_2—CH_2—CO}_{O}$$

der erstern Formel. Die Resultate von J. Hessert's Untersuchung über das Reduktionsprodukt von Chlorphtalyl (**77.** 710) bestimmten den Vf., die Untersuchung von neuem in Angriff zu nehmen, die nun zu dem Ergebnisse führte, dafs obiger Körper doch das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure ist (zu Fittig's Lactonreihe gehörig). Dieses Lakton siedet bei 206° (korr.), sein spez. Gewicht = 1,1441 bei 0°, 1,1286 bei 16°. Bezüglich der übrigen Eigenschaften gilt das bereits früher Mitgeteilte. Zum Zwecke der Darstellung der normalen (γ-)Oxybuttersäure selbst wurde aus dem Lakton zuerst mittels Ätzbaryt das Ba-Salz bereitet, dieses dann mit H_2SO_4 zersetzt, die in Freiheit gesetzte Säure mit Äther extrahiert. Sie stellt so eine beim Aufbewahren im Exsiccator nicht krystallisierende Flüssigkeit dar, mit Wasserdämpfen destillierbar (im Gegensatze zur Angabe Sonne's: Dissert. Würzburg), bei der einfachen Destillation in das Anhydrid und Wasser zerfallend, von in wässeriger Lösung schwach saurer Reaktion. Sie verbindet sich leicht mit Metallhydroxyden zu Salzen, mit Carbonaten (Alkalicarbonate ausgenommen) lässt sie sich nur unvollständig sättigen. Dargestellt wurde das K-, Na-, NH_4-, Ba-, Ca- und Zn-Salz, sämtlich aus der anfänglich syrupartigen Masse später krystallisierend, sowie das Cu-Salz als gummiähnliche, unkrystallisierbare Masse. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 479—88. Chem. Lab. der Kasan'schen Univ. Okt. 1881.)

L. T. Thorne, Über *Dimethylmalon- und Dimethylbarbitursäure*. Durch Einwirkung von Methyljodid auf das Disilberderivat der Barbitursäure erhielten Conrad und Guth-

ZEIT eine Dimethylbarbitursäure, welche bei der Verseifung mit Kaliumhydrat etc. Dimethylmalonsäure vom Schmelzp. 185° gab. MARKOWNIKOFF, welcher diese Säure durch Einwirkung von Cyankalium auf Bromisobuttersäure und Zersetzung des Produktes mit HCl zuerst dargestellt hat, giebt ihren Schmelzp. gleich 170° an. Um diese abweichenden Angaben zu erörtern, stellte Vf. Dimethylmalonsäure durch Verseifung von Dimethylmalonsäureäthyläther mittels Kaliumhydrat etc. dar. Die so erhaltene Säure schmolz konstant bei 186° und sublimierte vor dem Schmelzen. Der Vf. bespricht das Zinksalz, welches mit 1 Molekül Wasser krystallisiert. Hiernach ist es klar, daſs die von MARKOWNIKOFF erhaltene Säure nicht ganz rein sein konnte. Um jeden Zweifel zu beseitigen, stellte Vf. auch noch Barbitursäure durch Einwirkung von Dimethylmalonsäure auf Harnstoff dar. Das so erhaltene Produkt stimmte in jeder Hinsicht mit dem von CONRAD und GUTHZEIT erhaltenen überein. Die ersten beiden Wasserstoffatome, welche in der Barbitursäure bei der Bildung ihrer Salze substituiert werden, sind unzweifelhaft die in der Gruppe CH_2 des Malonylradikals enthaltenen und nicht die mit den zwei Stickstoffatomen verbundenen. (Chem. N. **44.** 237. 11. [3.] November 1881. London, Chem. Soc.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer,** Über *Suberon.* Diese von den Vff. beschriebene Arbeit ist von **A. Spiegel** ausgeführt. Es sollte die Konstitution des Suberons festgestellt werden. Suberon, $C_8H_{12}CO$, wurde mit Cyanwasserstoff verbunden und gab ein Cyanhydrin, $C_7H_{12}(HO)CN$. Durch Einwirkung von Salzsäure wurde der Körper $C_7H_{12}(HO)CO_2H$ gebildet, welcher sodann in $C_7H_{12}Cl,CO_2H$, hierauf in $C_7H_{11}CO_2H$ und endlich in $C_7H_{13}CO_2H$ umgewandelt wurde. Die letztere Verbindung, *Suberoncarboxylsäure,* wurde mit Salpetersäure gekocht, wodurch eine zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_4$, oder $C_8H_{14}O_4$ entstand. (Chem. N. **44.** 237. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

A. Lidoff, *Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure.* Vf. beobachtete gelegentlich, daſs Weinsäure sowohl im freien Zustande als auch in Form von Ca-Salz durch langes Verweilen in Chlorkalkflüssigkeiten (beim Erzeugen von weiſsem oder rosa Dessin auf glattem rouge turc) sich schon bei einer Temperatur von 50°C. in Traubensäure verwandelt. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 510—14. Labor. der Sokoloff'schen Manuf. Okt. 1881.)

W. H. Perkin, Über *Citracon- und Mesaconsäureäthyläther und über Maleïn- und Fumarsäure.* Der zwischen der α- und β-Cumarinsäure existierende Unterschied ist zu vergleichen mit dem zwischen Maleïn- und Fumar-, sowie zwischen Citracon- und Mesaconsäure bestehenden. Zwischen den beiden letzteren hat PETRI eine neue Analogie aufgefunden, indem er zeigte, daſs die α-Methylcumarinsäure bei der Destillation mit Phosphorchlorid in die β-Säure übergeht, die Citraconsäure unter gleichen Umständen Mesaconsäure giebt. Ein beträchtlicher Unterschied herrscht in den Siedepunkten, denn während die Äther der α-Cumarinsäure bei niedrigerer Temperatur sieden, als die der β-Säure, liegen die Siedepunkte der Maleïn- und Citraconsäureäther höher, als die der Fumar- und Mesaconsäure. Der Vf. hielt es demnach für wünschenswert, auch die andern physikalischen Eigenschaften noch in Vergleichung zu ziehen. Hierzu wählte er die Methyläther der Citracon- und Mesaconsäure, deren genauere Untersuchung folgendes ergab: Citraconsäuremethyläther siedet bei 212°, hat das spez. Gewicht 1,1168 und ein magnetisches Rotationsvermögen von 1,064; der Mesaconsäuremethyläther siedet bei 205°, hat das spez. Gewicht 1,1254 und ein Rotationsvermögen von 1,154. Der Citraconsäureäthyläther siedet bei 231,75°, hat das spez. Gewicht 1,050 und ein Rotationsvermögen von 1,121; der Mesaconsäureäthyläther siedet bei 229°, hat das spez. Gewicht 1,051 und ein Rotationsvermögen von 1,168. GLADSTONE hat die Brechungsexponenten bestimmt und gefunden, daſs die Mesaconsäureäther das Licht stärker zerstreuen, als die Citraconsäureäther. Der Vf. hat versucht, aus der Fumarsäure ein Anhydrid oder Maleïnsäure durch Einwirkung von Fumarylchlorid auf Silberoxalat, Silberfumarat und Silbercarbonat oder durch Einwirkung von Acetylchlorid bei Gegenwart von Essigsäure und Fumarsäure darzustellen, doch bei allen diesen Reaktionen wurde das Maleïnsäureanhydrid nicht allein erhalten. Vf. bespricht hierauf die Ursache der Isomerie dieser Säuren und schlieſst, daſs bei der Umwandlung von Maleïnsäure etc. in die entsprechenden Isomeren eine Kontraktion des Moleküls eintritt, wodurch eine gröſsere Beständigkeit und geringere Löslichkeit resultiert. Zuletzt teilt Vf. ein Verfahren zur direkten Darstellung von Maleïnsäureanhydrid aus Maleïnsäure mit. Durch Erhitzen von Maleïnsäure mit überschüssigem Acetylchlorid im Wasserbade wurde eine durchsichtige, zähe Flüssigkeit gewonnen, welche bei der Destillation eine reichliche Menge von reinem Maleïnsäureanhydrid lieferte. Die Ausbeute war 40—48 p. z. (Chem. N. **44.** 236. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

P. van Romburgh, Über *das Diformin des Glycerins.* TOLLENS und HENNINGER haben bei ihren Untersuchungen über die Allylderivate einen Körper beschrieben, den sie als das Monoformin des Glycerins bezeichnet haben. Sie erhielten denselben durch Erhitzen von Glycerin mit dem vierten Teile ihres Gewichtes an Oxalsäure auf 215°. Er

bildet eine neutrale Flüssigkeit, welche im Vakuum bei 165° siedet. Erhitzt man ihn bei gewöhnlichem Luftdrucke, so spaltet er sich in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol. Bei der Bereitung einer gröfseren Menge von Ameisensäure nach der Methode von LORIN wollte Vf. das Monoformin darstellen, welches im Rückstande enthalten sein mufste. Derselbe wurde zu diesem Zwecke mit absolutem Alkohol geschüttelt; nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche noch freie Ameisensäure enthielt. Um diese zu beseitigen, wurde das Produkt im Vakuum einige Stunden auf 100° erhitzt und hiernach die Flüssigkeit bei 20 mm Druck destilliert. Der gröfste Teil ging zwischen 165 und 178° über. Die Fraktion 165—170° ergab 40,71 C und 5,74 H. Das Monoformin verlangt 40,00 C und 6,67 H, das Diformin 40,54 C und 5,5 H. Eine Bestimmung der Ameisensäure schien demnach nötig. Zu diesem Zwecke wurde das Formin mit überschüssiger titrierter Kalilauge gekocht und der Rest des Alkalis mit Schwefelsäure titriert, wobei sich ein Gehalt von 58,3 Ameisensäure ergab. Das Monoformin verlangt 30,33, das Diformin 62,16. Das analysierte Produkt besteht demnach zum gröfsten Teile aus letzterem. Um dieses in reinem Zustande zu erhalten, wurde es mit einer ziemlich grofsen Menge absolutem Äther geschüttelt; nach dem Abdampfen des Äthers erhielt man eine neutrale Flüssigkeit, welche 59,2 p. c. Ameisensäure enthielt. Da sich das Diformin in Äther schwer löst, versuchte Vf. die Reinigung durch Destillieren im Vakuum. Unter einem Drucke von 20—30 mm erhielt er eine zwischen 163 und 166° siedende Flüssigkeit, mit 60,2 p. z. Ameisensäure (statt 62,16).

Das Diformin des Glycerins ist eine farblose, neutrale, zuerst bitter und dann sauer schmeckende Flüssigkeit, welche sich in Alkohol, Äther, Chloroform löst, aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist. Durch Wasser wird es in Glycerin und Ameisensäure zersetzt; Dichte 1,304 bei 15°. Im polarisierten Lichte ist es vollkommen inaktiv. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke zersetzt es sich ähnlich wie die Formine des Glykols und Erythrits in Kohlensäure, Wasser und Allylformiat als Hauptprodukt. Diese Zersetzung beginnt zwischen 175—180° und steigert sich bei Erhöhung der Temperatur. Die Kohlensäure, welche sich entwickelt, enthält etwas Kohlenoxyd, und es destilliert eine Flüssigkeit über, welche zwei Schichten bildet. Die untere Schicht besteht aus Wasser, Ameisensäure und Allylalkohol, die obere ist eine durchdringend riechende Flüssigkeit und besteht aus Allylformiat, dessen Siedepunkt 84° und Dichte gleich 0,937 bei 17° gefunden wurde. (TOLLENS und WEBER fanden 0,9322 bei 17,5°.) Die Analyse ergab die Formel C_3H_5OCHO.

In den Lehrbüchern der Chemie wird die Bildung der Ameisensäure erklärt, indem man annimmt, dafs sich Monoformin bildet, welches sich durch das in der krystallisierten Oxalsäure enthaltene Wasser zersetzt. Der Vf. glaubt aus seinen Versuchen schliefsen zu müssen, dafs die Ameisensäure aus dem Diformin entsteht. Die Bildung des Allylformiates beim Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und überschüssiger Oxalsäure ist die Folge einer Zersetzung dieses Diformins. Erhitzt man das Diformin mit seinem fünffachen Gewichte Glycerin auf 220°, so entwickelt sich zuerst Kohlensäure, gemischt mit 20 p. z. Kohlenoxyd. Wird die Temperatur erhöht, so nimmt die Menge des Kohlenoxydes zu und gegen das Ende der Reaktion enthält das Gas 90 p. c. Das destillierte Produkt enthält nur Spuren von Allylformiat und Ameisensäure und lieferte 10 g reinen Allylalkohol unter Anwendung von 30 g Diformin. Mit entwässerter Oxalsäure erhitzt, wird das Diformin nicht in Triformin umgewandelt, es entwickelt sich Kohlensäure und man erhält eine Ausbeute von Ameisensäure, welche der Menge der angewendeten Oxalsäure entspricht. (C. r. **93.** 847—49. [21.*] Nov. 1881.)

N. N. Ljubavin, *Einwirkung von Cyanammonium auf Aldehyde.* Theoretische Gründe liefsen den Vf. erwarten, dafs dabei Amidonitrile entstehen würden (z. B. $C_2H_4O + NH_4CN = H_2O + C_2H_4(NH_2)(CN)$. Die Erfahrung bestätigt dies, denn, obschon nicht geradezu die Nitrile selbst, die ja überhaupt höchst unbeständige Verbindungen sind, so wurden doch deren Zersetzungsprodukte bei Einwirkung von Säuren erhalten: Glycine. Acetaldehyd lieferte nach Behandlung mit HCl Alanin, Valeraldehyd: Leucin.

Wasserfreies *Acetaldehyd*, zu einer wässerigen, etwa dreiprozentigen Lösung von NH_4Cy gegossen, ruft unter Gelbfärbung starke Erwärmung hervor, beim raschen Eingiefsen sogar bis zum eigenen Aufsieden. Die Mischung färbt sich beim Stehen immer dunkler und scheidet ein braunes Harz ab. Wird jedoch bald nach dem Eingiefsen des Aldehyds starke Salzsäure im Überschusse zugesetzt, so erfolgt weder Bräunung noch Harzausscheidung, selbst nach mehrstündigem Kochen (mit Rückflufskühler) nicht. Im Wasserbade konzentriert, läfst die Flüssigkeit NH_4Cl krystallisieren; wird sie von diesem getrennt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol-Äther ausgezogen, nach Verjagung des Alkohols und Äthers mit Bleihydroxyd geschüttelt, dann das Blei mit H_2S entfernt und das Filtrat verdunstet, so krystallisiert eine gelbliche, verflochtene Masse heraus. Die Krystalle wurden gelöst und durch Schütteln mit $Cu(OH)_2$ in das

Kupfersalz übergeführt, dieses aus wässeriger Lösung umkrystallisiert u. als Cu-Salz des Alanins erkannt.

Valeraldehyd gab mit NH_4Cy nach tüchtigem Durchschütteln und nachherigem Stehen zwei Schichten: eine obere ölige von Orangefarbe, stark alkalischer Reaktion und intensivem Geruche, und eine untere trübe, fast farblose, wässerige Flüssigkeit. Die obere Flüssigkeit gab, am Wasserbade erwärmt und danach einige Tage der Ruhe überlassen, zahlreiche lange Nadeln, von Öl durchsetzt. Aus Äther umkrystallisiert stellten sie das Alkaloid $C_{18}H_{33}N_5$ dar, wie es STRECKER (**64.** 770; LIEB. Ann. **130.** 217) aus Valeralammoniak mit wässeriger Blausäure erhielt. Sie schmelzen bei 70°, lösen sich leicht in Äther, die Lösung wird durch HCl gefällt. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das Gemisch von Aldehyd und $CyNH_4$ alsbald mit überschüssiger starker Salzsäure behandelt. Dabei bleibt die Flüssigkeit durchsichtig, wird nur lichtgelb und scheidet an der Oberfläche in ziemlicher Menge schwimmende gelblichweiſse Flocken aus, wahrscheinlich die HCl-Verbindung des STRECKER'schen Alkaloides. Das Ganze wurde 3 Stdn. (mit Rückfluſskühler) gekocht, wobei die Flocken verschwanden und in der Flüssigkeit Salmiak und Leucin entstand.

Obige Reaktionen lieſsen möglicherweise die Auffassung zu, es befinde sich das NH_4Cy in wässeriger Lösung im Zustande der Dissociation als NH_3 und HCy, wobei dann zunächst die Bildung von Aldehydammoniak und nachherige Zersetzung des letzteren mit HCy in schon früher bekannter Weise leicht erklärlich wäre. Dem Vf. schien jedoch diese Auffassung, die seiner Erwartung der Bildung von Amidonitril als primärem Produkte der Reaktion widerspricht, nichr richtig zu sein. Er wiederholte daher seine Versuche mit wasserfreiem NH_4Cy und Valeral, das Resultat war das gleiche wie früher, nur ging die Reaktion noch glatter und reiner von statten. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 504—10. St. Petersburg. Univ.-Lab. Okt. 1881.)

N. N. Ljubavin, *Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyde.* Vf. hat vor einiger Zeit (**75.** 467; Z. rusk. chim. obsc. **7.** 251) eine Methode der Darstellung von Glyoxal aus Acetaldehyd mittels Salpetersäure beschrieben und trägt nun noch einiges über den Verlauf der Reaktion nach. In einem engen, in Wasser gestellten Cylinder von $^1/_4$ l Inhalt wurden 160 ccm wässerigen Aldehyds (1 : 1) gebracht, darunter vorsichtig eine Schicht von 20 ccm Wasser, unterhalb des letzteren 64 ccm Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,36 bis 1,37, darunter endlich 2—3 ccm rote Salpetersäure. Während die Diffusion des Aldehydes mit Wasser sofort begann und andrerseits die Gelbfärbung der Salpetersäure rasch bis zur Wasserschicht stieg, blieb die Grenze zwischen Säure und Wasser lange erhalten. Wohl aber machte sich hier eine von der Entwickelung farbloser Gasbläschen (der Hauptsache nach N_2O nebst etwas N, CO_2, H_2O und Aldehyddämpfe) begleitete Dunkelgrünfärbung bemerkbar, die allmählich tiefer sank, bis sie den Boden erreichte und verschwand. Mittlerweile begann an der Oberfläche die Abscheidung einer farblosen, stetig zunehmenden Flüssigkeitsschicht: *Paraldehyd* (Siedep. 123,5—125,5° bei 756 mm; Schmelzp. +9—10,5°; spez. Gewicht 1,00064 bei 14°), die bis zum nächsten Tage wieder verschwand. Die Gasentwickelung hielt noch 5—6 Tage nach Verschwinden der Grünfärbung an, die Flüssigkeit enthielt aber auch nach ihrem Aufhören noch immer etwas unveränderten Aldehyd. Im Wasserbade verdunstet, hinterlieſs sie einen dicken syrupartigen Rückstand, hauptsächlich aus *Glyoxal* bestehend. Alsdann wurde das nach der vorstehenden Methode zuerst gebildete Paraldehyd, in gleicher Weise geschichtet, der Oxydation unterworfen. Der Verlauf der Erscheinungen war der gleiche, nur erfolgte in diesem Falle auch die Bildung von etwas Stickoxyd. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit verdunstet, das zurückbleibende Glyoxal in die schwer lösliche Verbindung mit Natriumhydrosulfit übergeführt. 100 Tle. Paraldehyd lieferten 132 Tle. dieser Verbindung. Es ist somit Paraldehyd das primäre, Glyoxal das sekundäre Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd. Nebenbei bildet sich auch in ziemlicher Menge Essigsäure (auf 80 Aldehyd 20 Essigs.), wenig Oxalsäure und Ameisensäure (letztere wurde im Destillate des Rohproduktes gefunden, möglicherweise als Zersetzungsprodukt während der Destillation entstanden). Die Bildung von Glyoxal aus Paraldehyd, resp. der Austausch von CH_3 gegen CHO läſst sich auf zweierlei Weise deuten: entweder so, daſs sich die CH_3-Gruppe einfach mit O zu Wasser und der Aldehydgruppe CHO oxydiert, oder aber, daſs der Oxydation Bildung von Nitroaldehyd vorangeht, welch letzterer sich dann nach der Gleichung:

$$2C_2H_3(NO_2)O = 2C_2H_2O_2 + N_2O + H_2O$$

zersetzt. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 495—503. St. Petersburg, Univ.-Laborat. Oktob. [21. August] 1881.)

Hugo Schiff, Über *Aldehydodisulfite von Aminsäuren und von Aminen.* Vf. beschreibt folgende Verbindungen: Benzaldehyddiamidobenzoësäuredisulfit, $HO.CO.C_6H_4$.

$NH_2, SH_2O_3, C_6H_5.CHO$; Önantholamidobenzoësäuredisulfit; Önantholglykokolldisulfit; Benzaldidglykokolldisulfit, $C_2H_5NO_2.SH_2O_3, C_7H_6O$; Glykosalicylglykokolldisulfit; Glykosalicylnatriumdisulfit; Isatinglykokolldisulfit; Önantholleucindisulfit; Glykosalicylleucindisulfit und Önantholanilinanhydrodisulfit, $C_7H_{14}O, SO_2, C_6H_7N$ (die letztere hat Vf. in Gemeinschaft mit PIUTTI dargestellt.) (LIEB. Ann. **210**. 123—32. Nov. 1881. Florenz.)

Watson Smith und **T. Takamatsu**, Über *Phenylnaphtalin*. Der Hauptgegenstand dieser Untersuchung bestand darin, die Ausbeute an dem genannten Körper festzustellen, welche man erhält, wenn man ein Gemenge von Brombenzol und Naphtalin auf eine hohe Temperatur bringt. Die Vff. geben hierüber einen ausführlichen Bericht. Das erhaltene Phenylnaphtalin wurde in schönen weifsen, bei 101—102° schmelzenden Tafeln erhalten, die Dampfdichtebestimmung ergab 7,08. (Chem. N. **44**. 237. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

Watson Smith und **T. Takamatsu**, *Vom Isodinaphtyl abgeleitete Sulfonsäuren*. Die Vff. haben folgende Körper dargestellt und untersucht: Dinaphtyl-$\beta\beta$-Monosulfonsäure, $C_{10}H_7C_{10}H_6SO_2OH$, deren Calcium- und Bariumsalz, ferner das $\beta\beta$-dinaphtyldisulfonsaure Barium, $(C_{10}H_6SO_3)_2Ba$, und das Bleisalz dieser Säure; endlich wurde das $\beta\beta$-dinaphtyltetrasulfonsaure Blei dargestellt. (Chem. N. **44**. 237. 11. [3.] November 1881. London, Chem. Soc.)

G. Goldschmied, Über *Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren*. Vf. berichtet, dafs durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Äther gelöstes Pyren eine Mono- und Dinitroverbindung erhalten wird, welche sich als identisch mit den schon bekannten Nitroderivaten dieses Kohlenwasserstoffes erwiesen. Durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure stellte er aus dem Mononitropyren Amidopyren dar, das in glänzenden Blättchen krystallisiert und sich durch eine prachtvolle, in gröfster Verdünnung noch sehr schön wahrnehmbare blaue Fluorescenz seiner Lösungen auszeichnet. Zur Kontrolle wurden auch das salzsaure und schwefelsaure Salz der neuen Base, die beide krystallisieren, dargestellt und analysiert. (Wien. Anz. 1881. 195. 21. Juli. BARTH's Labor.; Monatshefte **2**. 580—87. Aug. 1881.)

E. Grimaux, *Synthese stickstoffhaltiger Colloïde*. Die stickstoffhaltigen Colloïde sind charakterisiert durch die gelatinöse Beschaffenheit ihrer Hydrate, die Langsamkeit ihrer Diffusion und die Leichtigkeit, mit welcher ihre Lösungen durch Krystalloïde gefällt werden, und es ist namentlich der Einflufs der Krystalloïde, von denen sie in den lebenden Organismen begleitet werden, welcher so sehr ihr Studium erschwert, indem er ihre Löslichkeit modifiziert. Da ferner durch die Untersuchungen von SCHÜTZENBERGER die Spaltung der Proteïnsubstanzen unter dem Einflusse hydratisierender Agentien in Amidosäuren, Kohlensäure und Ammoniak dargethan worden ist, so scheint dem Vf. folgende Definition zulässig.

Die Proteïnsubstanzen sind stickstoffhaltige Colloïde, welche sich durch Hydratation in Amidosäuren, Kohlensäure und Ammoniak spalten.

Hierüber hinaus weifs man bis jetzt nichts Genaues; die Farbenreaktionen gehören nicht dem Eiweifsmolekül an, sondern werden durch andere Gruppen, die darin vorkommen, bestimmt. So zeigt z. B. die rote Färbung durch das MILLON'sche Reagenz einen Gehalt von Tyrosin an etc. Auf Grund obiger Definitionen nimmt Vf. an, dafs die Amidosäuren, welche durch Spaltung des Proteïnmoleküls entstehen, im Eiweifsmolekül in Form kondensierter Anhydride enthalten sind. Hiermit wäre ein Weg gegeben, um die Synthese der stickstoffhaltigen Colloïde zu versuchen.

Da man keine gemischten Anhydride von Amidosäuren kennt, so hat Vf. sich zunächst an das Anhydrid der Asparaginsäure $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ von SCHAAL (**71**. 131) gehalten, welche man durch Erhitzung des Chlorhydrates der Asparaginsäure auf 200° in einem Kohlensäurestrome erhält. Dasselbe bildet ein weifses, in siedendem Wasser unlösliches Pulver. Wird es mit seinem halben Gewichte Harnstoff zwei Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzt, so geht es in eine dicke, in siedendem Wasser vollständig lösliche Masse über. Die Lösung ist gummiartig, filtriert schwer und besitzt alle Eigenschaften des Colloïds. Sie wird durch Säuren, Alkalisalze (Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumacetat), durch Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisen-, Quecksilber-, Kupfersalze und durch Tannin gefällt. Alle diese Niederschläge sind gelatinös und so dick, dafs man bei Anwendung von etwas konzentrierten Lösungen das Glas umkehren kann, ohne dafs sie auslaufen. Die durch Salzsäure und Salpetersäure erzeugten Niederschläge lösen sich in überschüssiger Säure und werden durch Wasser daraus wieder in gelatinösen Flocken gefällt. Ein vorgängiger Zusatz von Kali oder Natron verhindert die Fällung durch Säuren oder durch Alkalisalze; aber wenn man zuerst Ammoniumsulfat zusetzt, so tritt durch Essigsäure eine neue Fällung ein. Die hierdurch erhaltene Gallerte verwandelt sich beim Austrocknen in durchscheinende Blätter, welche ganz wie eingetrocknetes Eiweifs aussehen. Dieselben sind in siedendem Wasser unlöslich und

werden davon nur aufgeweicht. Sie lösen sich in Kali und die alkalische Lösung färbt sich mit Kupfersulfat violett, genau so wie die Proteïnkörper. Das Asparaginsäureanhydrid giebt für sich allein dieselbe Reaktion.

Anstatt die Lösung des Polyasparaginsäureamides durch Essigsäure zu fällen, kann man sie durch Dialyse isolieren. Man erhält dann eine Flüssigkeit, welche im Vakuum zu einer durchscheinenden Masse eintrocknet, die ganz das Aussehen des durch Essigsäure erhaltenen Niederschlages besitzt, aber sich durch ihre Löslichkeit in Wasser davon unterscheidet. Wird die Lösung nicht im Vakuum, sondern im Wasserbade eingedampft, so erhält man einen zum gröfsten Teil unlöslichen Rückstand. Endlich bewirkt Barytwasser bei 150° eine Spaltung dieses Körpers in Kohlensäure, Ammoniak und in asparaginsaures Barium, und hierdurch sind alle Charaktere einer Proteïnsubstanz gegeben. Die Verbindung ist gewissermafsen ein elementares Albuminoïd. Die Analyse führte zu der Formel $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$, welche 8 Molekülen Asparaginsäure, verbunden mit 2 Molekülen Harnstoff unter Elimination von 2 Molekülen Ammoniak und 9 Molekülen Wasser entspricht.

Wenn es gelingt, gemischte Anhydride zu erzeugen, welche Reste von Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin etc. enthalten, so wird man durch Verwandlung derselben in Amide zu Körpern kommen, welche den im Organismus vorhandenen stickstoffhaltigen Colloïden mehr oder weniger entsprechen. (C. r. **93**. 771—73. [14.*] Nov. 1881.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Fausto Sestini, Über die *Zusammensetzung und den Gebrauch des Falasco* (Sumpfkräuter) als Düngemittel. (Landw. Vers.-Stat. **27**. 176—82. Dez. 1881.)

E. Wolff, W. Funke und **C. Kreuzhage,** Über die *Verdaulichkeit einiger Arten von ausländischen Ölkuchen.* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 215—40. Dez. 1881. Hohenheim.)

A. Karwowsky, *Analyse einer lymphatischen Cyste aus dem Hühnereileiter.* (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 388—90. Mai. [Febr.] 1881. M. Wolica.)

H. Pellet, Über das *Vorkommen von Ammoniak in Pflanzen.* Seit einer langen Reihe von Jahren sind durch verschiedene Gelehrte mehr oder weniger vollständige Analysen von Vegetabilien veröffentlicht worden, in denen Ammoniak nicht als Bestandteil aufgeführt war. Betreffs der Zuckerrübe ist diese Frage diskutiert worden, und heute weifs man, dafs dieselbe eine geringe Quantität Ammoniak enthält, der durch die Analyse festgesetzte mittlere Gehalt an letzterem beträgt 0,015 p. z.

In Verfolg von Düngemittelanalysen, bei denen man das Ammoniak in Gegenwart eines Überschusses von freier Phosphorsäure oder von Kalksuperphosphat bestimmen mufste, ist der Vf. mit Marchais zu der Frage geführt worden, ob das Ammonium-Magnesium-Phosphat im Beisein von Wasser durch Magnesia in dem gewöhnlichen Apparate von Boussingault, der zur quantitativen Analyse des Ammoniaks dient, gänzlich zersetzt werde. Das Ergebnis seiner hieraufbezüglichen Untersuchungen war die Wahrnehmung, dafs das genannte Salz sein Ammoniak vollständig abtrat, dafs die bei der Analyse der ammoniakhaltigen Düngstoffe und des Superphosphates konstatierten Verluste eine unvollständige Saturierung des Säuregehaltes durch pulverisierte Magnesia zur Ursache hatten, und dafs es endlich notwendig war, von der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks durch Magnesia, die Phosphorsäure durch eine schwache Sodalösung zu saturieren.

Bei der Untersuchung der Zuckerrübe auf Ammoniak bediente sich Vf. der getrockneten Wurzel, auf welche er Wasser und Magnesia einwirken liefs. Die quantitative Analyse ergab Zahlen, welche den gewöhnlich gefundenen nahe standen; doch war bei Benutzung von Diffusionssaft der Ammoniakgehalt pro 100 g Zucker höher, als im Falle einer direkten Rübenanalyse. Es standen sogar die hierbei erhaltenen Quantitäten der Phosphorsäure und der Magnesia in dem Verhältnisse der Formel $PO_3 2MgO$. Vf. hat deshalb angenommen, dafs sämtliche Phosphorsäure an Magnesia und Ammoniak zur Bildung von Ammonium-Phosphat gebunden werden könnte. Die gefundene Menge Ammoniak war aber viel zu gering. Darauf hat er ein Verfahren gesucht, die Menge des in den Vegetabilien wirklich enthaltenen Ammoniaks zu bestimmen. Wenn in der That das reine Ammonium-Magnesium-Phosphat sich durch Magnesia zersetzt, so könnte es dieser Zersetzung vollkommen widerstehen, wenn es durch organische Stoffe eingeschlossen würde. Hiernach schlug er folgendes Verfahren ein. Die normale oder bei niederer Temperatur (50—60°) getrocknete Pflanze (denn bei einer bis auf ca. 100° gesteigerten Erhitzung schien das Ammonium-Magnesium-Phosphat zu verlieren) wurde in Pulverform gebracht. 5 g derselben wurden mit 200 ccm Wasser und 5 ccm reiner Salpeters. versetzt, mehrere Stunden hiermit in Kontakt gelassen und darauf eine Stunde lang im Sandbade erhitzt. Das ganze Ammonium-Magnesium-Phosphat befindet sich nun in Lösung. Man saturiert darauf mit 4 g Magnesia und destilliert 100 ccm ab. Die Säuremenge entspricht einem

Gehalte von 0,02 g auf 10 ccm. Man erhitzt zum Kochen und läfst vor dem Titrieren mit Natron erkalten.

Durch Anwendung dieses Verfahrens wurden für den Gehalt an Ammoniak in 100 g folgende Zahlen erhalten:

Zuckerrübe				
Trockne Blätter	Samen 1878	Samen 1879	Trockne Wurzeln	
0,155 g	0,168	0,216	0,196 g	0,147 g

Getreide		Leim
Gewöhnl. Samen	Samen von Rothamted	Gewöhnliches Mehl
0,16	0,16	0,188.

Rübenblätter. Die Rübenblätter, welche der Untersuchung unterzogen wurden, stammten aus Alt-Jauer (Schlesien). Sie lieferten 8,9 p. z. Trockensubstanz, 2,40 Teile Asche auf 100 Teile normaler Substanz, und einen Phosphorsäuregehalt der Asche von 2,40 p. z., was 0,057 p. z. Phosphorsäure der normalen Substanz entspricht. Wenn nun 100 g Trockensubstanz 0,155 g Ammoniak enthalten, so entsprechen die 8,9 g einem Gehalte von 0,0138 g Ammoniak. Wenn man nun berechnet, wie viel Ammoniak die 0,057 g Phosphorsäure saturieren müssen, so findet man bei Zugrundelegung der Formel $PO_8 2MgO$ 0,0136 g. Alle Phosphorsäure und alles Ammoniak würden auf diese Weise in den Blättern als Ammonium-Magnesium-Phosphat enthalten sein. Die Magnesia ist in diesem Falle im Überschusse.

Zuckerrübenwurzeln. Im Mittel hatten die analysierten Zuckerrüben 17 p. z. Trockensubstanz, welch letztere wiederum auf 100 g normaler Substanz 0,113 g Phosphorsäure und 0,063 g Magnesia enthielt. Dieses Verhältnis entspricht hinreichend genau der Formel $PO_8 2MgO$. An Ammoniak hat man, wenn man das Mittel der zwei Analysen nimmt, 0,029 g, während die 0,113 g Phosphorsäure 1,027 g verlangen würden, was unbedeutend differiert. Es wären also in der Wurzel die Phosphorsäure, das Ammoniak und die Magnesia als Ammonium-Magnesium-Phosphat enthalten. Die Magnesia kann indessen im Überschusse vorhanden sein. Peligot hatte in einer sehr wichtigen Abhandlung das Vorkommen einer gewissen Quantität zweibasischen Magnesiumphosphates im Rübensafte nachgewiesen. Die Herkunft der Rübe erwies sich in Bezug hierauf ohne Belang. Ebenso hatte er einen bemerkenswerthen Gehalt an Phosphorsäure in Form von Ammonium-Magnesium-Phosphat konstatiert. Des Vf's. Resultate ergeben, dafs die gesamte Phosphorsäure sich in der Verbindung von Ammonium-Magnesium-Phosphat befindet.

Zuckerrübensamen. Im allgemeinen enthalten die normalen Samen 0,80 p. c. Phosphorsäure, was einem Ammoniakgehalte von 0,191 p. z. entsprechen würde. Unsere Analysen ergaben im Mittel 0,192. Die Magnesia ist noch im Überschusse.

Getreidesamen. Eine Sorte war in Paris angekauft, die andere erhielten wir von den berühmten englischen Agronomen Lawes & Gilbert. Die Probe repräsentierte ein Durchschnittsmuster einer zwanzigjährigen Kultur (1852—1871). Man kann im allgemeinen annehmen, dafs das Korn 1,66 p. z. Asche und diese 45 p. z. Phosphorsäure enthält, was 0,177 p. z. Ammoniak und 0,74 p. z. Phosphorsäure der Normalsubstanz entspricht. Vf. erhielt 0,16. Hiernach würde die ganze Magnesia als Ammonium-Magnesium-Phosphat vorhanden sein. Was den Überschufs an Ammoniak betrifft, so könnte derselbe im Korne in der Form von Doppelsalzen des Kalis und Ammoniaks enthalten sein.

Nach den obigen Resultaten müfste die Analyse der Pflanzen an dem normalen Gewächse vorgenommen und das Ammoniak quantitativ bestimmt werden, wenn man sich einiger Berechnungen, welche sich auf die chemischen Formeln der Säuren und Basen gründen, bedienen will. Auf diese Weise würde für das Getreide das Ammoniak, bei der Annahme, dafs es mit den Aschenbestandteilen verbunden ist, $^1/_{10}$ des Gewichtes der Asche betragen. Man begreift ebenfalls die ganze Wichtigkeit des steten Vorhandenseins des Ammoniaks in den Pflanzen, was zu dem weiteren Schlusse berechtigt, dafs die Magnesia und die Phosphorsäure in dieselben in Form von Ammonium-Magnesium-Phosphat eintreten, welches in allen flüssigen Säuren, die den Pflanzen entzogen werden, leicht löslich ist.

Es bleibt jetzt noch zu untersuchen, wie grofs die Quantität Ammoniak sei, welche die Pflanze in ihrer Gesamtheit (Stengel, Blätter, Wurzeln, Samen) enthält, und ob dieser Gehalt durch Zusatz von Ammoniak zu den Düngemitteln oder von Stickstoff in ver-

schiedener Form alteriert wird. Die beträchtliche Menge Ammoniak, welche man jetzt in der Zuckerrübe findet, erklärt einzelne bei der Zuckerfabrikation beobachtete Thatsachen. Man weifs, dafs bei Zusatz von Kalk zum Rübensafte behufs dessen Reinigung ein reichlicher Niederschlag entsteht. Nach Mafsgabe der Erhöhung der Temperatur entweichen dann sehr beträchtliche Mengen Ammoniak. War das Vorhandensein von Ammoniak streitig, oder seine Quantität zu gering, so erklärte man sein Auftreten, indem man annahm, dafs der Kalk gewisse organische stickstoffhaltige Verbindungen zersetze, wodurch das flüchtige Alkali zur Erscheinung gebracht würde.

Nun repräsentiert diejenige Quantität Ammoniak, welche allein in der Verbindung von Ammonium-Magnesium-Phosphat enthalten ist, wie Vf. gefunden hat, schon eine gewisse Zahl. Vergegenwärtigt man sich eine Fabrik, welche 250,000 kg Rüben (à 0,030 g Ammoniak auf 100 kg) verarbeitet, so bedeutet dies für den Saft ein Gesamtquantum von 75 kg frei gewordenem Ammoniak. Eine Fabrik, wie diejenige von Meaux, welche 1 000 000 kg Rüben verarbeitet, erzeugt 300 kg Ammoniak, die 1200 kg Ammoniumsulfat geben, was, zu 50 Fr. pro 100 kg, eine Summe von 600 Fr. oder von 60 000 Fr. für Totalfabrikation von 100 000 000 kg darstellt. Ganz Frankreich verarbeitet ungefähr 6 000 000 000 kg Rüben, welche nahe an 200 000 kg Ammoniak enthalten, die einem Quantum von ungefähr 800 000 kg Ammoniumsulfat im Werte von 100 000 Franks entsprechen.

Die Gegenwart von Ammoniak spricht auch für die Nützlichkeit des Verfahrens, den Pflanzen Ammoniak in Gestalt von Ammoniumsulfat direkt zuzuführen, besonders hinsichtlich des Getreides, das 0,16 p. z. seines Normalgewichtes Ammoniak enthält. Es ist wahrscheinlich, dafs das Zuckerrohr ebenfalls Ammoniak enthält, und dafs dasselbe in die Kategorie der Gräser mit einbegriffen ist. In dem Journal des fabricants de sucre vom 7. April 1880 zeigt Codé, dafs diese Pflanze sich bedeutend besser entwickele, wenn die ihr zugeführten stickstoffhaltigen Düngstoffe den Stickstoff in Form von Ammoniak und nicht als Salpetersäure enthielten. Für einen Hektar Rüben von 40 000 kg und 15 000 kg Blätter beträgt der Gehalt an Ammoniak ungefähr 15 kg, was 75 kg Ammoniumsulfat gleichkommt.

Man weifs aufserdem, dafs die meisten Samen, wie z. B. auch Rübensamen, mit Wasser behandelt, eine alkalische Flüssigkeit geben. Nimmt man an, dafs das Ammoniak in diesen Samen als Ammonium-Magnesium-Phosphat oder als Doppelverbindung von Kaliumphosphat und Ammoniumphosphat, oder von Natriumphosphat und Ammoniumphosphat existiere, mögen diese Salze für sich oder in verschiedenen Verhältnissen vereinigt mit einander vorhanden sein. Alle diese Salze geben für sich eine alkalische Reaktion.

Endlich kann die Gegenwart alkalischer und ammoniakalischer Phosphate auch erklären, warum man in gewissen Aschen bei der Analyse nur Spuren von Kohlensäure, wie z. B. im Getreide, begegnet. Wirklich hat ein Teil der Phosphorsäure, die in Doppelverbindungen eingetreten war, indem sie durch das Austreten von Ammoniak frei wurde, auf die Carbonate eingewirkt und die Kohlensäure ganz oder teilweise ausgetrieben. Schliefslich enthält nach dem Erhitzen von 0,3 g Natroncarbonat oder kohlensaurem Kalk mit 3 g phosphorsaurem Salze (Natrium- oder Ammoniumphosphat) nach der Calcination das Gemenge keine Spur Kohlensäure mehr. Im Getreide könnten beispielsweise Alkalien mit organischen Stoffen verbunden sein, welche bei der Calcination kohlensaure Salze geben würden; in Gegenwart einer gewissen Quantität alkalischer Phosphate würden dieselben jedoch zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben werden.

Es ist infolge dessen in allen Pflanzenaschen, da dieselben stets alkalische Phosphate enthalten, der Gehalt an Kohlensäure ein sehr geringer; man findet letztere nur dann, wenn die Quantität der alkalischen Phosphate gering ist. Dagegen wird die Kohlensäure vollständig ausgetrieben, wenn, wie im Getreide, die Phosphate in gröfserem Mafse vorhanden sind. (Bull. de la Soc. des Agric. de France; Scheibler's Ztschr. für Rüb.-Z.-Ind. **7**. 189—91. 26. Okt. 1881.)

Hans Milosch, *Ablagerung von kohlensaurem Kalk im Stamme dikotyler Holzgewächse.* Vor ungefähr 2 Jahren machte Vf. die Beobachtung, dafs die meisten Gefäfse im Holze von Anona laevigata mit krystallinischem kohlensauren Kalk erfüllt sind. Diese Thatsache erregte, abgesehen davon, dafs mineralische Ablagerungen in den Gefäfsen höchst selten sind, hauptsächlich deshalb Aufmerksamkeit, weil gerade kohlensaurer Kalk bisher weder in den Gefäfsen, noch in einem andern Elementarorgane des Holzes aufgefunden worden war. Die weiteren Untersuchungen andrer Hölzer führten nun zu dem Resultate, dafs die Anhäufung von $CaCO_3$ im Holze gar keine seltene Erscheinung sei, und die Art, besonders der Ort seines Vorkommens in den verschiedenen dikotylen Bäumen ergaben auch Anhaltspunkte dafür, dem Verständnisse dieses bisher unbekannten Vorkommens näher zu treten.

Die im pflanzenphysiologischen Institute zu Wien ausgeführte Untersuchung erstreckte sich auf eine gröſsere Reihe der verschiedensten Bäume, wie auf verschiedene Teile des Holzes und führte zu nachstehenden, vom Vf. zusammengefaſsten Resultaten:

1. Bei einer nicht geringen Anzahl von dikotylen Holzgewächsen wird im Stamme kohlensaurer Kalk abgelagert, und zwar in der Regel im Kernholze oder an solchen Orten, wo die Zellen ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften erkennen lassen, wie sie dem Kernholze zukommen. Solche Orte aber sind: 1. das vom Kernholze umschlossene Mark, 2. totes verfärbtes Wundholz und 3. tote verfärbte Astknoten.

2. Der $CaCO_3$ wird im Holze hauptsächlich in den Gefäſsen abgesetzt, häufig findet man auch einzelne, von allen anderen Holzelementen mit dem genannten Kalksalze erfüllt.

3. Die Ausfüllung der Gefäſse und Zellen ist meist eine so vollständige, daſs man in der Asche gewöhnlich solide Abgüsse bemerkt, welche nicht nur die Form des Lumens, sondern auf ihrer Oberfläche auch einen genauen Abdruck von dem Relief der Wand erkennen lassen.

4. Die Ablagerung des $CaCO_3$ beginnt in den Markzellen und wahrscheinlich auch in den Gefäſsen an der Innenfläche der Wand und schreitet von hier aus gegen die Mitte des Lumens vor. In jenen Fällen, wo die Gefäſse und Zellen $CaCO_3$ führen, ist der Mineralgehalt der Membran, wenn man von den Markzellen absieht, im allgemeinen kein auffallender.

5. Der $CaCO_3$ ist krystallinisch und weist mitunter eine konzentrische Schichtung und eine strahlige Struktur auf.

6. Die eigentümliche Thatsache, daſs das erwähnte Kalksalz in der Regel nur in den unter 1. genannten Orten abgelagert wird und nicht im Splinte, hängt wahrscheinlich mit der sehr geringen Leitungsfähigkeit der Kernholzfaser für Wasser und darin gelöste Stoffe zusammen, welche bedingt, daſs der im CO_2-haltigen Wasser gelöste $CaCO_3$ das Kernholz ungemein langsam durchdringt. Wenn nun in der langen Zeit, während welcher die Kalklösung im Kernholze verweilt, die Temperatur in demselben steigt, so wird sofort CO_2 aus der Lösung entweichen, und es muſs, da ja die im Wasser absorbierte CO_2 das Lösungsmittel des Kalkes war, sofort eine entsprechende Menge von $CaCO_3$ sich niederschlagen. (Wien. Sitzgsber. **84.** I. Abt. 7. 1881.)

M. A. Ladureau, Über die *Rolle der Fettkörper bei der Keimung der Samen.* Bei der Analyse havarierter Samen, welche in eine braune Masse von einem Geruche, ähnlich dem der Cichorie, übergegangen waren, wurde in dem aus denselben extrahierten Öle stets ein groſser Gehalt an Fettsäuren gefunden. Diese Öle sind von mehr oder weniger dunkelbrauner Farbe, je nachdem die Erhitzung der Samen eine mehr oder minder starke gewesen war. Die spontanen Feuersbrünste, welche oft genug auf Schiffen ausbrechen, die mit stark ölhaltigen Samen aus Indien herüberkommen, finden eine ungezwungene Erklärung in dem Vorgange, der Gegenstand dieser Betrachtung sein soll. Es ist eine interessante Thatsache, daſs man diese Keimung der Samen bedeutend beschleunigen kann, wenn man dieselben in ein feuchtwarmes Medium von einer Temperatur von 25—35° bringt. Wo unter normalen Verhältnissen 25 Tage zur Keimung notwendig sind, tritt diese hier schon in wenigen Tagen ein; Samen, die sonst 8 Tage bedurften, kamen schon nach 48 Stunden zur Keimung. Zum Zwecke der wissenschaftlichen Begründung dieser beachtenswerten Erscheinung wurden auf der landwirtschaftlichen Versuchsstation Barai (Nord) jährlich eine groſse Zahl von Experimenten angestellt, da eine schnelle und sichere Keimung bei Runkelrübensamen eine wesentliche Bedingung einer guten Ernte ist. Man verfuhr zu diesem Zwecke folgendermaſsen: Eine mit einem Doppelboden versehene Tonne wurde zur Hälfte mit trocknen Samen beschickt und darauf mit Wasser von 35°C. gefüllt. Der Samen weicht nun und saugt Wasser ein. Nach 24 Stunden wird die nicht aufgenommene Flüssigkeit durch den doppelten Boden abgelassen. Infolge des geringen Wärmeleitungsvermögens des Holzes und des dichten Verschlusses der Tonne erhält sich die ursprüngliche Temperatur ziemlich lange. Sie genügt zur Einleitung der Keimung, zur Erweichung der Rindensubstanz des Samens; der Keim durchbricht nun diese leicht. Die so präparierten Samen gingen in 5 bis 6 Tagen auf, während dieselbe Sorte, trocken in die Erde gelegt, je nach der herrschenden Temperatur 15 bis 20 Tage gebrauchte. Diese beschleunigte Keimung ist also eine Folge zugeführter Wärme und von Befeuchtung. Bei dem natürlichen Vorgange läſst sich in der That eine Entwickelung von Wärme konstatieren, die durch ein Maximalthermometer leicht gemessen werden kann. Es ist eine Temperaturerhöhung von mehreren Graden in dem Moment des Keimens beobachtet worden. Hierbei tritt ferner eine chemische Zersetzung ein und wird auch Elektricität erzeugt. Man weiſs, daſs im Tierreiche Wärme allein genügt, um im Ei das Leben zu entwickeln.

Der innere Zusammenhang dieser Thatsachen mit denjenigen, welche oben bei der

Erhitzung der organischen Körper unter dem Einflusse von Feuchtigkeit erwähnt sind, berechtigt zu der Annahme, daſs die Fettkörper, welche den Keim umhüllen, den Zweck haben, indem sie sich unter dem Einflusse der Bodenfeuchtigkeit erhitzen und dem Keime die nötige Wärme und Elektricität zu seiner Entwickelung zuführen, ihn zu beleben und weiter durch die Umsetzung in Glycerin und Fettsäuren, vielleicht in Glykose, zur Ernährung der jungen Pflanze und zur Bildung der Gewebe zu dienen.

Wenn diese Hypothese der Wirklichkeit entspricht, so muſs bezüglich der Natur und der chemischen Zusammensetzung der Oele der verschiedenen Samen groſse Verschiedenheit bestehen, insofern sie entweder frisch, d. h. keimfähig sind, oder durch Alter wenigstens teilweise diese Eigenschaft eingebüſst haben.

Das Material zu den folgenden Untersuchungen rührt von VILMORIN (Paris) her, der nicht nur eine groſse Zahl von Proben verschiedener frischer Samen, sondern auch solcher von 10 bis 12 Jahren Alter zur Verfügung stellte. Ein Teil der Samen wurde mit heiſsem Äther behandelt, um das Öl auszuziehen, ein andrer unter möglichst günstigen Umständen dem Keimen überlassen.

Die Anwendung von Schwefelkohlenstoff wurde vermieden, um jede Ursache eines Irrtumes auszuschlieſsen, die aus seinem etwaigen Gehalte an Spuren schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff hätte hergeleitet werden, oder zur Bildung dieser Säuren während seiner Verdunstung Veranlassung geben können. Die Neutralität oder Acidität der extrahierten Öle wurde durch einen Streifen Lackmuspapier bestimmt, der mindestens 24 Stunden nach der Verdunstung des Äthers, die sehr beschleunigt wurde, in dem Öle belassen wurde. Jede Gattung der Samen wurde in den Keimbehältern so lange belassen, bis sie entweder gekeimt oder in Zersetzung übergegangen war, um sicher zu sein, daſs alle die nötige Zeit zu ihrer Entwickelung gehabt hatten. Sie wurden dann vollständig ausgelesen und diejenigen, welche gekeimt hatten, von den andern getrennt.

Das Resultat dieser Versuche ist, daſs das Öl alter Samen, von denen die meisten die Keimfähigkeit verloren hatten, sauer befunden wurde. Es ist einleuchtend, daſs gewisse Sorten von Samen die Keimfähigkeit länger bewahren können als andere; vielleicht liegt dies an der gröſseren Härte der Rindensubstanz, welche beispielsweise bei dem Rübensamen und dem der Karde beobachtet werden kann. Diese dicke und harte Schale hindert die Luft, bis ins Innere durchzudringen und verzögert die Oxydation, d. h. die Säuerung des Öles. Bei kleinen Samenkörnern mit dünnwandiger Schale lieſs sich der vollständige Verlust der Keimfähigkeit, sowie die saure Reaktion der Fettstoffe konstatieren. Die Samen, welche dem letzten Jahre entstammten, sowie eine groſse Zahl ganz frischer wurden in derselben Weise behandelt, und es fand sich, daſs diese mit sehr geringen Ausnahmen neutrales Öl enthielten, und daſs alle oder doch fast alle keimten. In den genannten geringen Ausnahmen lieſs sich eine schwach saure Reaktion des Öles konstatieren. Das Verhältnis der keimfähigen Samen kann man auf 84 bis 137 p. z. angeben. Die auf den ersten Blick frappierende letzte Zahl erklärt sich aus der bekannten Thatsache, daſs die Runkelrübe 2 bis 3 oder 4 verschiedene Samen in einer Frucht einschlieſst.

Aus diesen Ermittelungen läſst sich folgender Schluſs ziehen. Das Aufhören der Keimfähigkeit der alten Samen hat die Säuerung ihrer Fettstoffe unter dem Einflusse der Luft zur Ursache. Diese Folgerung stützt die Hypothese von der Rolle der Fettkörper, die oben aufgestellt ist. In der That, wenn letztere die Aufgabe haben, durch die Wärme, welche sie hervorbringen, den Keim hervorzulocken, indem sie sich mit dem Sauerstoffe des Bodens verbinden und Fettsäuren bilden, können sie diese Aufgabe nicht mehr erfüllen, wenn die Umwandlung schon durch den Einfluſs der Zeit vorher erfolgt ist.

Um zu konstatieren, ob diese Veränderung der Fettkörper zur Keimung notwendig sei, wurde eine Anzahl ganz frischer Samen von ihrem Ölgehalte durch successive Behandlung mit Äther so gut wie möglich befreit. Diese Samen, sorgfältig bei niederer Temperatur getrocknet, erwiesen sich vollkommen steril.

Allerdings sind diese Arbeiten des Ausziehens bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen worden, und ist es wahrscheinlich, daſs nicht alles Öl erhalten wurde, doch konnte nicht anders verfahren werden, denn bei Anwendung von kochendem Äther oder Schwefelkohlenstoff in der Wärme würde man hierdurch die Keimfähigkeit zerstört haben.

Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen eine interessante Nutzanwendung für den praktischen Landwirt. Wenn das Öl der frischen Samen eine neutrale Reaktion zeigt, das der alten eine saure, welche mit dem zunehmenden Alter sich steigert, wenn ferner dieser Säuregehalt mit beträchtlich verminderter Keimfähigkeit zusammenfällt, so hat der Landwirt, der den Samen zur Aussaat kauft, ein Interesse daran, vor allem das ungefähre Alter des Samens, den man ihm darbietet, zu kennen. Er kann dann die Gefahr, seine Ernte zu verlieren, vermeiden und eine Ware zurückweisen, welche gewissenlose

der Mengkammer ausstrahlende Wärme bewirkt mit der zutretenden erwärmten Aufsenluft eine vollkommene Verbrennung der durch den Fuchs gelangenden Verbrennungsprodukte. (Ind.-Bl. **18.** 270; SCHEIBLER'S Neue Ztschr. f. Rüb.-Z.-Ind. **7.** 154. 28. Sept. 1881.)

Salicylsäure als Entwickler für Gelatineplatten. Es wird im photographischen Archiv Nr. 12 zur Entwickelung eine Lösung von 1 g Salicylsäure und 10 g Pyrogallussäure in 1 l Wasser empfohlen. Die Salicylsäure mufs in heifsem Wasser gelöst und die Pyrogallussäure nach dem Kaltwerden zugesetzt werden. Die Säure besitzt die vorteilhafte Eigenschaft, die Negative brillanter zu machen und das Gelbwerden zu verhüten. Beim Verstärken mit Quecksilberchlorid und Ammoniak achte man darauf, dafs nach dem Behandeln mit Ammoniak jede Spur von Gelb verschwunden sein mufs.

V. SCHUMANN bestätigt diese Angaben auf Grund eigner Prüfung. Er meint überdies, dafs die Salicylsäure auf die Pyrogallussäure konservierend einzuwirken scheint. Dem Sonnenlichte ausgesetzte Lösung blieb selbst nach Stunden nahezu farblos. (Phot. Archiv **22,** 137 und 152. Aug. und Sept. 1881.)

Die britische Zinnindustrie. Die Zinnindustrie Grofsbritanniens ist auf die zwei westlichsten Grafschaften Englands, Cornwall und Devonshire, beschränkt. In ersterer sind 85, in letzterer 5 Zinnbergwerke im Betriebe. Nach den Berichten der Schmelzhütten betrug 1880 die Produktion 13 737 t Zinnschliech (black tin), woraus 8918 t Handelszinn erhalten wurden. Von der gesamten Erzproduktion wurden 887 t auf Seifenwerken gewonnen. An fremden Zinnerzen wurden blofs 190 t eingeführt, dagegen betrug der Import von Zinn in Blöcken, Barren und Regulus 19 498 t (gegen 16 763 t im J. 1879), wovon fast die Hälfte aus Australien herrührte, und zwar lieferte Neu-Südwales 7114 t, Victoria 1531 t und Tasmania 706 t; aufserdem kamen aus den Straits Settlements 7871 t, aus Holland 1671 t. Die Verkäufe der holländischen Handelsgesellschaft umfafsten 1880 216 438 Block (gegen 136 110 Block im Vorjahre); 1000 Block wiegen etwa 32 t. Von Billitonzinn wurden 78 000 Piculs (gegen 76 000 Piculs in 1879) verkauft. Der britische Zinnexport erreichte 4419 t, wovon nach Frankreich 1225 t, nach den Vereinigten Staaten 796 t, nach Rufsland 620 t, nach Deutschland 351 t, nach Spanien 171 t, nach Italien 104 t verschifft wurden. (Österr. Ztschr. **29.** 558. 15. Okt. 1881.)

Patente: K. DRECHSLER, Dresden. *Pulveriges Schmiermaterial für Axen, Wellen etc.* Eine Mischung von Graphitpulver mit Eiweifs wird erwärmt, getrocknet und pulverisiert. (D. P. 13683 v. 12. Aug. 1880.) — L. J. DUROUX, Paris. *Neuerungen in der Herstellung von Kopallack.* Schütteln von Terpentinöl mit Bleiglätte etc. und Mischen desselben mit geschmolzenem Kopal und Leinölfirnis. (D. P. 12497 v. 20. Jan. 1880.)

Inhalt: Dale, R. S., und C. Schorlemmer, Suberon 37. — Detmer, W., Einflufs verschiedener Subst. auf Pflanzenfermente 46. — Drechsler, K., Schmiermittel 48. — Duroux, L. J., Darst. von Kopallack 48. — Gold u. Silber in spanischen Schwefelkiesen 47. — Goldschmied, G., Mono- u. Dinitropyren und Amidopyren 40. — Grimaux, E., Synthese stickstoffhalt. Colloïde 40. — Iridium 47. — Karwowsky, A., Analyse einer lymphatischen Cyste aus dem Hühnereileiter 41. — Kietz, A. E., Verdauung im Magen 46. — Klein, D., Silico- und Borowolframsäure 34. — Ladureau, M. A., Rolle der Fettkörper bei der Keimung 44. — Lidoff, A., Umwandl. von Weinsäure in Traubensäure 37. — Ljubavin, N. N., Einwirk. von Cyanammonium auf Aldehyde 38; Einw. von Salpetersäure auf Aldehyde 39. — Markownikoff, M., und T. Kablukoff, Hexylglycerin 36. — Mendelejeff, D., Bakunaphta 35. — Milosch, H., Ablagerung von Kalk in dikotylem Holze 43. — Pellet, H., Vork. von Ammoniak in Pflanzen 41. — Perkin, W. H., Citracon- und Mesaconsäureäthyläther und Maleïn- u. Fumarsäure 37. — Rathke, B., Reduktion der Kohlensäure durch Kohle 33. — Romburgh, P. van, β-Chlorallylchlorid und Derivate 35; Diformin des Glycerins 37. — Salicylsäure als Entwickler für Gelatineplatten 48. — Saytzeff, A., Produkt der Reduktion von Chlorsuccinyl und über (γ)-Oxybuttersäure 36. — Scheibler, C., und D. Sidersky, Löslichkeit des Strontiumhydroxydes 33. — Scheide, Rauchverbrennung bei Feuerungsanlagen 48. — Schiff, H., Aldehydodisulfite von Aminsäuren und von Aminen 39. — Schlagende Wetter 47. — Schmidt, O., Elimination des Quecksilbers aus dem Körper 46. — Sestini, F., Falasco (Sumpfkraut) zum Düngen 41. — Smirenski, A., Diallyläthylcarbinol 35. — Smith, W., und T. Takamatsu, Phenylnaphtalin 40; Sulfonsäuren, abgeleitet v. Isodinaphtyl 40. — Spiegel, A., Suberon 37. — Sprengmittel, neue 47. — Stahel, H., Eisengehalt von Leber und Milz 46. — Thorne, L. T., Dimethylmalon- und Dimethylbarbitursäure 36. — Tinte zum Schreiben auf Glas 47. — Williamson, Bequeme Darst. v. Kohlensäure 33. — Wolff, E., W. Funke und C. Kreuzhage, Ausländische Ölkuchen 41. — Zinnindustrie, britische 48.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 4. **Chemisches Central-Blatt.** 25. Januar 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

J. W. Brühl, Über die *Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Konstitution.* Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Eigenschaften der flüssigen Kohlenstoffverbindungen. Der Vf. faſst die wichtigsten Resultate seiner Untersuchungen in folgende Sätze zusammen: 1. Das Lichtbrechungsvermögen und der Wärmewert der Energie flüssiger Kohlenstoffverbindungen sind isodynamisch. — 2. Aus dieser Wechselbeziehung ergiebt sich die auch durch weitere Beobachtungen gestützte Schluſsfolgerung, daſs der vermeintlich doppelten Bindung eine vermehrte Zerstreuung der Atome (Disgregation), daher eine Lockerung ihres Zusammenhanges entspricht; daſs demnach eine doppelte Bindung der Atome nicht besteht. (Monatsh. f. Chem. **2.** 716—74. Nov. 1881; im Auszuge Ber. Chem. Ges. **14.** 2533—39. 28. [14.] Nov. Lemberg; Tagebl. der Naturf.-Versamml. zu Salzburg 1881. 46—48.)

C. Willgerodt, Über die *Einwirkung ätzender Alkalien auf halogenierte Verbindungen in Acetonlösungen.* I. Einwirkung fester, ätzender Alkalien auf ein Chloroform-Acetongemisch: Darstellung des *Acetonchloroforms*, $CO(H_3)_2CHCl_3$. II. Einwirkung fester ätzender Alkalien auf ein Acetonbromoform- und Acetonkohlenstofftetrachlorid-Gemisch. III. Einwirkung fester ätzender Alkalien auf Benzylchlorid, Methyljodid, Äthyljodid und α-Dinitrochlorbenzol in Acetonlösungen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2451—60. 28. [4.] Nov. 1881. Freiburg i. B.)

H. W. Bakhuis Roozeboom, Notiz über *tertiäres Butylbromür.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2396—98. 14. Nov. [24. Okt.] 1881. Leiden.)

G. Gustavson, *Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2619—23. 12. Dez. [21. Nov.] 1881; C.-Bl. 1881. 353.)

J. Riban, Über die *Zersetzung der ameisensauren Salze bei Gegenwart von Wasser.* Die Lösungen ameisensaurer Metallsalze von bestimmtem Titer wurden in einem luftleeren geschlossenen Gefäſse auf 175 oder auf 100° erhitzt. Die hierbei auftretenden Gase wurden mittels einer Quecksilberpumpe extrahiert und die Säure bestimmt. Es wurde vorzüglich mit sehr verdünnten Salzlösungen gearbeitet, um die verseifende Wirkung des Wassers zu steigern und die umgekehrte Reaktion der entstandenen Verbindungen zu begrenzen. Die Versuche haben unerwartete Resultate ergeben, welche sich gleichwohl erklären lassen, wenn man bedenkt, daſs die Ameisensäure unter Absorption von Wärme gebildet wird. Da bei der Einwirkung des Wassers auf die Formiate eine gewisse Menge Ameisensäure in freiem und sehr verdünntem Zustande abgeschieden werden kann, so war es nötig, zuvor die Einwirkung der Wärme allein auf sehr verdünnte Lösungen dieser Säure zu studieren. Mit 10 ccm einer zweiprozentigen Säure, welche man in geschlossenen Gefäſsen 24 Stunden lang auf 175° erhitzte, wurden folgende Resultate erhalten:

	Horizontales Bad	Vertikales Bad	
Kohlensäure	0,35	0,00	0,00
Wasserstoff	0,39	0,00	0,00
Kohlenoxyd	1,18	0,36	0,24.

Der letzte Versuch wurde nur mit 5 ccm der Säure ausgeführt. Die sehr verdünnte Ameisensäure erleidet demnach bei dieser Temperatur eine nur schwache Zersetzung unter Entwickelung von Kohlenoxyd und in gewissen Fällen auch von Wasserstoff und Kohlensäure.

Es wurden nun verschiedene Salzlösungen in einem horizontalen Ölbade in Röhren von 45 ccm Inhalt auf 175° erhitzt. Die Röhren waren zuvor evacuirt und jede enthielt 10 ccm einer Lösung, welche 5 p. c. des Krystallsalzes enthielt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate:

	K	Na	Am	Ba	Ca	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Sn	Pb	Cu	Hg	Ag
Dauer der Erhitzung	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	41 Std.	75 Std.	72 Std.	98 Std.	96 Std.
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
Kohlens.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,2	1,1	30,9	68,9	90,0	52,3	31,9	91,6	26,3	42,5
Wasserstoff	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,3	0,3	1,3	27,4	24,0	105,5	52,7	72,3	48,7	0,5	19,3
Kohlenoxyd	0,0	0,0	4,4	0,0	1,7	3,1	0,7	1,7	1,9	4,7	1,6	1,0	?	0,0	0,5	0,2

Die Abwesenheit von Gasen bei der Anwendung von Kalium- und Natriumsalzen zeigt, daſs diese bei der gegebenen Temperatur nicht dissociirt werden; denn wenn freie Säure abgeschieden worden ist, so hätte sie sich nach den obigen Versuchen in Kohlenoxyd oder in Kohlensäure und Wasserstoff zersetzen müssen. Die Ammoniumsalze werden zum Teil zersetzt. Es fehlt aber hierbei eine der Kohlensäure entsprechende Menge Wasserstoff, welche sich in der Lösung im Zustande von Ammoniumcarbonat findet. Das Bariumformiat bleibt gleichfalls unzersetzt, während das Kalksalz ohne Bildung von Kohlensäure zersetzt wird. Die Salze der Magnesiumreihe geben bestimmtere Resultate. Die drei ersten Glieder derselben erleiden eine beginnende Zersetzung unter Abscheidung einer entsprechenden Menge von weiſsem Manganoxydul, bez. schwarzem, teilweise in Magnetoxyd umgewandeltem Eisenoxyd, während die Magnesia wegen ihrer relativen Löslichkeit nicht abgeschieden wird. Bei der Zersetzung der Ferrosalze tritt schon eine gröſsere Menge Kohlensäure und Wasserstoff auf. Alle folgenden Salze spalten sich nicht nur in Metalloxyd und regenerierte Säure, sondern man findet auch neben Spuren von Kohlenoxyd beträchtliche Mengen von Kohlensäure und Wasserstoff. Aus den Kobalt- und Nickellösungen scheiden sich hierbei auſser den Oxyden, welche völlig frei von Kohlensäure sind, beträchtliche Mengen von metallischem Kobalt und Nickel ab, woraus sich das Verschwinden eines Anteiles des Wasserstoffes erklärt, dessen Volum sonst gleich dem der Kohlensäure sein müſste. Das Zinksalz wird vollständig zersetzt, jedoch ohne Bildung von metallischem Zink; das Volum der Kohlensäure ist etwas geringer, als das des Wasserstoffes, weil sich ein krystallisiertes basisches Zinksalz gebildet hat. Das Zinnsalz scheidet schwarzes, amorphes, von Metall freies Zinn ab; ferner findet sich regenerierte Ameisensäure und Wasserstoff und Kohlensäure in genau gleichem Volum. Man muſs annehmen, daſs bei allen diesen Reaktionen die Salze durch das Wasser in freie Ameisensäure und Metalloxyde zersetzt sind; diese letzteren zerstören weiter durch Kontaktwirkung den dabei entstandenen endothermischen Körper. — Das Bleiformiat zersetzt sich in etwas anderer Weise. Das Volum der Kohlensäure beträgt weniger als die Hälfte von dem des Wasserstoffes und auf dem Boden der Röhren findet man neutrales krystallisiertes Bleicarbonat. Dies scheint der erste Fall einer künstlichen Darstellung dieses Salzes zu sein, welches sonst bei allen andern Prozessen immer in amorphem Zustande auftritt. Die Zusammensetzung und Krystallform entsprechen genau dem natürlichen *Cerussit*. (C. r. **93**. 1023—26. [12.*] Dez. 1881.)

Alb. Atterberg, Das *ätherische Öl von Pinus Pumilio*. Es enthält ein Terpen vom Siedep. 156—160°, ein zweites vom Siedep. 171—176°, eine wohlriechende, gegen 250° siedende Flüssigkeit und eine dickflüssige, in der Kälte fast erstarrende, nicht flüchtige Flüssigkeit. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2530—32. 28. Nov. [Okt.] 1881. Kolmar.)

J. Galletly und **J. S. Thomson**, Über die *Darstellung von Oxalsäure aus Paraffin-*

öl. Die Vff. destillierten Paraffinöl von 0,800 spez. Gewicht mit seinem zwanzigfachen Volum Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht. Die Einwirkung ist zuerst heftig, mufs aber zuletzt durch Anwendung gelinder Wärme vollendet werden. Das Produkt sondert sich in drei Schichten ab: in einer der unteren ist die überschüssige Säure enthalten, beim Abdampfen in gelinder Wärme giebt sie gelbliche Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren reine Oxalsäure sind. (Chem. N. **44.** 284. 9. [1.] Dezember 1881. London, Chem. Soc.)

Aimé Pictet, *Überführung der Fumarsäure in Maleïnsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2648—49. 12. Dez. [21. Nov.] 1881. Genf.)

Heinr. Kiliani, Über das *Verhalten von Glukonsäure, Zuckersäure, Lactonsäure und Schleimsäure zu alkalischer Kupferlösung.* Alle vier Säuren reduzieren die FEHLING'sche Lösung nicht. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2529—30. 28. [9.] November 1881. München.)

W. H. Perkin, Über *Citracon- und Mesaconsäureäther und über Maleïn- und Fumarsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2540—49. 28. Novemb. [20.] Okt. 1881; C.-Bl. 1882. 37. Sudburg Harnow.)

N. Menschutkin, Über die *Ätherifizierung einiger mehrbasischer Säuren.* Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Camphersäure, Hydrophtalsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2630—32. 12. Dez. [16. Nov.] 1881. St. Petersburg.)

Georg Wagner, Über die *Einwirkung der Zinkalkyle auf Aldehyde.* Prioritätsreklamation gegen GARZAROLLI-THURNLACK (S. 7.) (Ber. Chem. Ges. **14.** 2556—57. 28. [1.] Nov. 1881. St. Petersburg.)

J. Sakurai, *Metallverbindungen zweiwertiger Kohlenwasserstoffe.* II. Teil. Vor einiger Zeit (**80.** 808) hat Vf. Mitteilungen über eine organische Quecksilberverbindung, CH_2HgJ_2, gemacht, welche das zweiwertige Radikal Methylen enthielt. Die zweiwertige Funktion dieses organischen Radikals, sowie des Metalles liefsen die Existenz einer zweiten Verbindung, $CH_2(HgJ)_2$, vermuten. In der That kann eine Verbindung von dieser Formel, wie Vf. jetzt gefunden hat, leicht erhalten werden, wenn man eine Mischung von Methylenjodid mit überschüssigem Quecksilber der Einwirkung des Lichtes aussetzt. Es ist vorteilhaft, etwas Quecksilberjodid hinzuzusetzen, welches sich in Quecksilberjodür verwandelt, das Metall in einen fein verteilten Zustand bringt und die Absorption beschleunigt. Das Quecksilberjodür wirkt aber auch chemisch, indem es Quecksilber abscheidet und sich zu Jodid regeneriert. Bei hellem Sonnenscheine ist die Reaktion in wenigen Minuten vollendet und die Mischung wird bald so dick, dafs es nötig wird, eine Flüssigkeit hinzuzusetzen, um sie zu verdünnen. Hierzu eignet sich Äther am besten. Man kann den Versuch entweder in einer geschlossenen Röhre oder in einer wohl verkorkten Flasche ausführen, welche man beständig schütteln mufs, um immer wieder frische Oberflächen an das Licht zu bringen. Bei weniger hellem Lichte und bei seltnerem Schütteln kann die Reaktion mehrere Tage in Anspruch nehmen. Schliefslich wird alles Methylenjodid in die Dimercurverbindung umgewandelt. Um das Produkt zu reinigen, destilliert man den Äther ab und digeriert den Rückstand mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium, welche das Quecksilberjodid löst. Hierauf wäscht man mit einer verdünnten Lösung von Kaliumjodid und zuletzt mit Wasser, worauf man trocknet. Um nun noch das Quecksilber und die Monomercurverbindung zu beseitigen, wird das Ganze in heifsem Methylenjodid gelöst, wobei sich das Metall am Boden des Gefäfses sammelt. Die klare Lösung wird entweder dekantiert oder warm filtriert. Es setzen sich darauf beim Abkühlen bald Krystalle ab, von denen die erste Portion aus der reinen Dimercurverbindung besteht, während die letzten Anteile und die Mutterlaugen die Monomercurverbindung enthalten. Man trocknet die ersten Krystalle, wäscht sie mit Methylenjodid und dann mit Äther aus, bis die Waschflüssigkeit beim Abdampfen keinen Rückstand mehr hinterläfst.

Das auf diese Weise gereinigte *Dikaliummethylenjodid* ist ein gelbes krystallinisches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches und nur in Methylenjodid lösliches Pulver. In dem letzteren löst es sich indessen auch schwieriger als die Monoverbindung und nur beim Erhitzen. Es schmilzt bei ungefähr 230° unter teilweiser Zersetzung.

Dieselbe Verbindung kann auch aus der Monomercurverbindung CH_2HgJ_2 erhalten werden, wenn man letztere mit etwas Quecksilber mischt und dem Lichte aussetzt; auch hier ist es gut, etwas Quecksilberjodid und Äther zuzusetzen und das Gefäfs heftig zu schütteln.

Erhitzt man das Dimercurmethylenjodid mit einer wässerigen Lösung von Kaliumjodid oder verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so entsteht Quecksilbermethyljodid, welches im Halse des Gefäfses sublimiert:

$$JHgCH_2HgJ + HCl = JHgCH_3 + HgJCl.$$

Dasselbe Produkt scheint auch zu entstehen, wenn man die Verbindung mit Äthylbromid oder -jodid auf 140° in geschlossener Röhre erhitzt. Wenn das Äthylbromid oder -jodid, welches hierzu gedient hat, mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium geschüttelt und dann aus dem Wasserbade vorsichtig destilliert wird, so bildet sich eine kleine Menge eines krystallinischen Produktes, welches löslich ist in Äther, Alkohol, Äthylbromid oder -jodid und daraus in dünnen glänzenden Platten krystallisiert, die den charakteristischen Geruch des Quecksilbermethyljodids oder des Quecksilberäthyljodids besitzen und bei 143° schmelzen. Wie dieser Körper entsteht, ist schwer zu erklären. Man hätte vielmehr die Bildung von Quecksilberpropyljodid erwarten sollen nach der Gleichung:

$$JHgCH_2HgJ + C_2H_5J = JHgC_3H_7 + HgJ_2.$$

In der früheren Mitteilung (a. a. O.) war gezeigt worden, daſs ein auch in heiſsem Methylenjodid unlöslicher Körper zugleich mit dem Monomercurmethylenjodid gebildet wird, für den man die Formel $CH_2Hg_2J_2$ annahm. Die Existenz eines Körpers von dieser Formel, der jedoch in heiſsem Methylenjodid löslich ist, ist durch die obigen Versuche bewiesen, und es fragt sich demnach, was wohl der unlösliche Körper sein kann. Daſs er vielleicht ein Isomeres von der Konstitution $J(CH_2)—Hg—HgJ$ ist, erscheint in hohem Grade unwahrscheinlich, in Rücksicht auf seine groſse Beständigkeit, da selbst durch Kochen mit Salzsäure das Quecksilber nicht aus ihm abgeschieden werden konnte. Der Vf. gab sich daher die gröſste Mühe, den Körper so rein als möglich darzustellen und fand auf diese Weise, daſs das Produkt, welches durch Einwirkung von Jod auf denselben entsteht, nicht Methylenjodid, sondern Jodoform ist. Die Analyse ergab dagegen nahezu Zahlen, welche der Formel $CH_2Hg_2J_2$ entsprechen. Die Zahlen stimmen indes auch für die Formel $CHHg_3J_3$, welche einer organischen Quecksilberverbindung entspricht, die ein dreiwertiges Radikal enthält und zu dem Jodoform in derselben Beziehung steht, wie das Quecksilbermethyljodid zu dem Methyljodid oder das Dimercurmethylenjodid zu dem Methylenjodid. Die analytischen Resultate und die für die Formeln $CHHg_3J_3$ und $CH_2Hg_2J_2$ berechneten differieren so wenig von einander, daſs sich hierdurch allein die Frage nicht entscheiden läſst. Die Entstehung dieses neuen Körpers ist wahrscheinlich auf die Gegenwart von etwas Jodoform in dem angewendeten Methylenjodid zurückzuführen. Setzt man Quecksilber und Jodoform bei Gegenwart von Alkohol dem Sonnenlichte aus, so bildet sich unter anderem auch ein gelbes Produkt, welches in allen Lösungsmitteln, selbst in heiſsem Methylenjodid, unlöslich ist und bei der Behandlung mit Jod (nachdem das Jodoform sorgfältig entfernt war) Jodoform giebt. Man kann daher mit Sicherheit annehmen, daſs dieser unlösliche Körper in der That eine Verbindung von Jodoform mit Quecksilber ist und daſs wir nun die folgende Reihe von organischen Quecksilberverbindungen haben:

Mit Methyljodid	$CH_3(HgJ)$	
„ Methylenjodid	$CH_2(HgJ)_2$	und $CH_2(HgJ)J$
„ Jodoform	$CH(HgJ)_3$.	

Schlieſslich macht der Vf. noch Angaben über einige Reaktionen des in der früheren Abhandlung beschriebenen Quecksilbermethylenjodids, CH_2HgJ_2. Starke Ammoniakflüssigkeit, sowie Kali- oder Natronlauge verwandeln dasselbe in ein graues, fast schwarzes Pulver unter Wärmeentwickelung und Abscheidung von metallischem Quecksilber. Hierbei wird eine groſse Menge von Ammonium-, Kalium- oder Natriumjodid gebildet. Mit einer wässerigen Lösung von Kaliumjodid oder mit Salzsäure entsteht Quecksilbermethyljodid, sowie eine braune unlösliche Substanz, welche beim Erhitzen einen schwarzen Rückstand hinterläſst. (Journ. Chem. Soc. **39.** 485—89. Okt. 1881.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe,** Über *Aluminiumalkoholate.* In früheren Mitteilungen (**76.** 68. 385 und **81.** 39. 178) haben die Vff. eine Reihe von Alkoholen beschrieben, in welchen der basische Wasserstoff durch Aluminium ersetzt ist. Die vorliegende Abhandlung enthält Mitteilungen über die Zersetzung dieser Alkohole durch Wärme. Äthylreihe: *Aluminiumäthylat,* kann im Vakuum destilliert werden, wird aber nahe bei seinem Siedepunkte unter gewöhnlichem Drucke in Thonerde, Äthylen und Alkohol zersetzt; eine ähnliche Zersetzung erleidet das *Aluminiumamylat.* — Phenylreihe: Hierbei treten einfache Äther von der Formel $(C_nH_{2n-7})_2O$ und Kohlenwasserstoffe wie C_6H_4, C_7H_8 etc. auf. *Aluminiumphenylat* wurde in einer Menge von 500 g in einem Kolben mit aufgesetztem, weiten umgebogenen Rohre erhitzt. Es schmilzt, und nachdem alles freie Phenol übergegangen ist, destilliert eine gelblichbraune dicke Flüssigkeit. Der Rückstand besteht aus Kohle, teerartigen Substanzen und Thonerde. Das Destillat wurde rektifiziert und in 3 Teilen fraktioniert. Die erste Fraktion, etwa 52 g, bestand hauptsächlich aus Phenol. Die zweite, im Gewichte von 160 g, siedete nach der Reinigung bei 249°, war farblos,

hatte das spez. Gewicht 1,0904, sowie die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O$ (Phenyläther). Sie erstarrte zu einer farblosen Masse prismatischer Nadeln, sobald sie in einer Kältemischung längere Zeit verweilte. Die dritte Fraktion, 34 g, war eine braune klebrige Flüssigkeit mit Körnern einer festen gelben Substanz; sie wurde wiederholt destilliert, und auf diese Weise erhielt man schliefslich eine farblose, bei 280° siedende, zu einer fast weifsen festen Substanz erstarrende Flüssigkeit. Durch wiederholte Krystallisation gereinigt, schmolz dieselbe bei 97° und sublimierte etwas oberhalb dieser Temperatur. Die Analyse ergab als wahrscheinlichste Formel $C_{18}H_{10}O$. Es sind drei Körper von dieser Formel bekannt, Fluorenalkohol, Diphenylketon und dessen Isomeres. Der vorliegende Körper entspricht keinem dieser drei. Er ist wahrscheinlich ein *Phenylketon*. Es scheint demnach, dafs die Hälfte des Phenylates durch die Hitze in Phenyläther und Thonerde zersetzt ist, woneben sich eine kleine Menge der Verbindung $C_{18}H_{10}O$ gebildet hat, und dafs endlich etwa der vierte Teil des Phenylates nach der Gleichung

$$(C_6H_5O)_6Al_2 = Al_2O_3 + 3C_6H_6O + 3C_6H_4$$

zerfallen ist.

Die Gegenwart des Kohlenwasserstoffes C_6H_4 konnte nicht konstatiert werden. Auf gleiche Weise haben die Vff. die Einwirkung der Hitze auf das *Aluminiumparakresylat* studiert. Im Vergleiche mit dem Phenylat wurde eine geringe Menge Äther und eine gröfsere Menge eines Körpers $C_{15}H_{14}O$ erhalten. Der hypothetische Kohlenwasserstoff C_7H_6 wurde nicht gefunden. Das *Aluminiumthymolat* wird beim Erhitzen leicht in Aluminiummetakresylat und Propylen gespalten; jenes zerfällt seinerseits in Thonerde, Metakresol, Metakresyläther und den Körper $C_{15}H_{14}O$, welcher augenscheinlich isomer mit dem Produkte ist, das aus dem Parakresylat entstand. Zwei Substanzen von der Formel $C_{15}H_{14}O$ (Paraditolyl und Dibenzylketon) sind bekannt, doch stimmen deren Eigenschaften nicht mit den hier erhaltenen Körpern überein. Die Vff. sind geneigt, letztere für Keton (vielleicht für p- und m-Kresylketon) zu halten. — *Aluminium-β-Naphtylat.* Das Hauptzersetzungsprodukt ist der β-Naphtyläther, welcher nach der Gleichung

$$(C_{10}H_7O)_6Al_2 = Al_2O_3 + 3(C_{10}H_7)_2O$$

entsteht. — *Aluminium-α-Naphtylat.* Dasselbe verlangt eine höhere Temperatur, um zersetzt zu werden und liefert als Hauptprodukt den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{14}$, welcher in seinen physikalischen Eigenschaften dem β-β-Dinaphtyl von WATSON SMITH ähnelt. Es ist zweifelhaft, ob bei dieser Zersetzung auch ein Äther entsteht. (Chem. N. **44.** 257—58. 25. [17.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

A. Ladenburg, Die *Alkine.* Den früher (**81.** 620 u. 683) gewählten Namen *Alkamine* ersetzt Vf. jetzt durch „Alkine". Er beschreibt das Piperpropylalkin, $C_8H_{17}NO$, das Diäthylpropylalkin, $C_7H_{17}NO$, das Dimethylpropylalkin, $C_5H_{13}NO$, das Dimethyläthylalkin und das Conyläthylalkin. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2406—9. 14. Nov. 1881.)

Carl Bedall und **Otto Fischer,** *Zur Kenntnis des Chinolins.* Methoxychinolin, Methoxychinolintetrahydrür (α-Hydrochinanisol), Amidochinolin, Cyanchinolin, Chinolinbenzcarbonsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2570—75. 28. [17.] Nov. 1881. München.)

C. O'Sullivan, Über α- und *β-Amylam.* Fein geriebene, von den Hülsen befreite Gerste wurde mit Alkohol von 0,9 spez. Gewicht bei 40° so lange, als sich noch etwas auflöste, extrahiert. Der Rückstand wurde von Alkohol befreit und mit Wasser von 35 bis 38° einige Stunden behandelt. Diese Extraktion wurde so oft wiederholt, als sich noch etwas löste. Man filtrierte die Lösungen, dampfte sie ein und fällte sie mit Alkohol. Der weifse Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Hierauf wurde er mit kaltem Wasser extrahiert und der Rückstand mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, gewaschen, in siedendem Wasser gelöst, filtriert und mit Alkohol, der mit 3—4 p. c. Salzsäure versetzt war, gefällt. Dieser Niederschlag, abermals gewaschen, getrocknet, durch Wiederauflösen und Wiederfällen gereinigt, wurde schliefslich analysiert und ergab die Formel $C_6H_{10}O_5$. Eine einprozentige Lösung zeigte das Rotationsvermögen $[\alpha] = -24°$. Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser und gelatiniert in heifsem. Er reduziert die Kupferlösung nicht. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verwandelt er sich in Dextrose ohne Bildung eines intermediären Produktes. Diese Substanz ist verschieden von LIPPMANN's Lävulam. Der Vf. nennt es *Amylam.* Das oben erwähnte Kalkwasserextrakt wurde in gleicher Weise behandelt und lieferte das β-Amylam, welches die Formel $C_6H_{10}O_5$ hat. Es ist in kaltem Wasser löslich und besitzt in einprozentiger Lösung das Rotationsvermögen $[\alpha] = -73°$.

Durch Schwefelsäure wird es ebenfalls in eine Dextrose verwandelt, welche der gewöhnlichen Dextrose in Hinsicht auf ihr Kupferreduktionsvermögen und ihre optischen Eigenschaften gleicht, doch geringere Tendenz zum Krystallisieren besitzt. Die Gerste enthält ungefähr 2 p. c. α-Amylam und 0,3 p. c. β-Amylam. Weizen und Roggen ent-

halten 2—2,5 p. c. β-Amylam und nur 0,1 p. c. α-Amylam. (Chem. N. **44.** 258. 25. [17.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

C. Böttinger, Über den *Zucker der Eichenrindengerbsäure.* Nachträgliche Bemerkung zu seiner früheren Arbeit (**81.** 661) mit Bezug auf die Mitteilung von Etti (**81.** 690) „Über das Lävulin in der Eichenrinde". (Ber. Chem. Ges. **14.** 2390—91. 14. Nov. [24. Okt.] 1881. Worms.)

E. Jahns, Über das *Kämpferid.* Von den drei aus der Galangawurzel isolierten Körpern Galangin, Alpinin und Kämpferid wurde bis jetzt nur der letztere, $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$, genauer untersucht. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2385—90. 14. Nov. [27. Okt.] 1881.)

7. Analytische Chemie.

E. W. Morley, *Methode zur genauen und raschen Analyse der Luft.* (Amer. Chem. Journ.; Chem. N. **44.** 291—92. 16. Dez. 1881.)

Ross, *Anwendung von Aluminiumblech beim Lötrohrprobieren.* Von dem Vf. ist Aluminiumblech (bei 700° C. schmelzbar) statt Holzkohle zur Prüfung des Verhaltens flüchtiger Metalle an den Beschlägen, welche sie geben, in die Lötrohrprobierkunst eingeführt. Die Beschläge erfolgen auf dem Bleche in dickeren Schichten als auf Kohle wegen leichterer Kondensation der Dämpfe auf dem die Wärme schlechter leitenden Metalle. Auch lassen sich braune und schwarze Beschläge leichter darauf erkennen. Man verwendet mit einer Zange zu fassende Bleche von etwa 10 cm Länge, 5 cm Breite und 1 mm Dicke mit an dem einen Ende unter einem Winkel von 80° aufgebogenem 2 cm hohen Rande. Nach dem Umbiegen des zuvor erwärmten Bleches werden die scharfen Seiten und Ecken mit einer Feile weggenommen, die Platte mit feuchter Knochenkohle und Waschleder gereinigt, dann mit solchem und Putzpulver poliert.

Man legt die zu untersuchende Probe entweder unmittelbar auf den Rand nahe der Biegung des Plattenbleches oder bringt eine Kohle von etwa 15 qmm Gröfse und 2 mm Dicke darunter, je nachdem man nur oxydieren oder reduzieren will. Die vertikale, die Metalldämpfe besser auffangende Fläche des Bleches begünstigt einen dickeren Absatz der Beschläge. Man richtet behufs Oxydation die Oxydationsflamme etwas steil so auf die Probe, dafs sie 1—2 cm davon entfernt bleibt, um jede Reduktion zu vermeiden, wobei man anfangs gelinde, dann bis zum Aufhören einer Beschlagbildung stärker bläst. Soll eine reduzierende Wirkung erzielt werden, so wird der Versuch auf dem gereinigten Bleche mit einer Kohlenunterlage wiederholt. Der entstandene Beschlag kann dann noch weiter auf sein Verhalten in der Oxydationsflamme (auf Flüchtigkeit, höhere Oxydierbarkeit) oder in der Reduktionsflamme untersucht werden, und zwar ersteren Falls dadurch, dafs man eine gute Oxydationsflamme in 3—4 cm Abstand vom Sublimate einwirken läfst oder anderenfalls die blaue Flamme so nahe heranbringt, dafs sich die Spitze des blauen Kegels abplattet. Gelbe Streifen in der blauen Flamme erzeugen Rufs und machen die Reaktion undeutlich. Erhält man auf diese Weise keine Reaktion, so fügt man Soda zur Probe auf Kohle und wendet die Reduktionsflamme an.

Das Verhalten einiger Metalle und Nichtmetalle auf Aluminiumblech ist folgendes: *Antimon.* Beschlag in der Nähe der Probe gelb, dahinter weifslich und bläulichweifslich. in O. vorübergehend dunkler gelb, in R. augenblicklich schwarz. Einer Behandlung mit Kohle bedarf es meist nicht. — *Arsen.* Weifser Beschlag und schwarzer Fleck unter der Probe, ersterer in O. flüchtig; Sublimat bei Kohlenunterlage schwarzgrau und grofse schwarze Flecken am Rande; in O. weifs werdend und verschwindend, in R. flüchtig unter Arsengeruch. — *Blei.* Giebt nur bei Anwendung einer Kohlenunterlage einen Beschlag, dessen Kern bräunlich, welcher nach der Probe zu hellgelb, nach der entgegengesetzten Seite citronengelb abschattiert ist bei weifsem Rande; in O. braune Färbung des gelben und weniger des weifsen Theiles (bei Wismut nur vorübergehende Braunfärbung); in R. schwarz werdend. — *Kadmium.* Dunkelbrauner, fast schwarzer Beschlag, in O. und R. unveränderlich; auf der Kohlenunterlage setzt sich gewöhnlich etwas rötlichbraunes Oxyd ab. — *Molybdän.* Hellgelber Beschlag mit weifsem Anfluge; in O. tief gelb, in R. bei momentanem Kontakte mit der Flamme schön blau. — *Selen.* Roter Beschlag mit braunem und weifsem Anfluge; in O. wird das Rot und Braun weifs; in R. der ganze Beschlag tief braun. — *Silber.* Brauner Beschlag mit hellerem Rande, in der Nähe des Kohlenstückchens schmaler, rötlichweifser Anflug. In O. alle Teile dunkel, in R. weifser Fleck wie Spratzsilber. Bei Gegenwart von Antimon und Blei schön rot. — *Tellur.* Mit oder ohne Kohlenunterlage dicht an der Probe schwarzer Beschlag mit braunem Anfluge; in O. weifs; in R. schwarz und bei längerer Einwirkung unter Annahme einer grünen Färbung verschwindend. — *Thallium.* Auf Kohlenunterlage anfangs starker weifser Beschlag, dann bei steigender Hitze ein rotbrauner; in O. alle Teile rotbraun bei schnellerem Farbenwechsel als bei Blei; in R. schwarz bei kleinen Metallkügelchen an

den dicksten Stellen. — *Wismut*. Mit Kohlenunterlage gelber Beschlag in der Nähe der Probe, der in Orange und dann Gelb übergeht bei hellgelbem Saume; in O. die gelben und orangefarbigen Teile vorübergehend dunkler; in R. alle Teile schwarz. — *Zink*. Auf Kohlenunterlage beim Anbrennen des Zinks schwarzer, dann ein in der Hitze gelber, nach dem Erkalten weifser Beschlag; in O. und R. unveränderlich. — *Zinn*. Nur bei langem Blasen weifser schwacher Anflug. (B.- u. H.-Ztg. **40**. 459—60. 2. Dez. 1881.)

Eugen Sell, Über *Wasseranalyse* unter besonderer Berücksichtigung der im Kaiserl. Gesundheitsamte üblichen Methoden. Bei der Bestimmung des Trockenrückstandes bezweckt man, die Summe der festen, bei einer bestimmten, relativ niedrigen Temperatur nicht flüchtigen mineralischen oder organischen Substanzen zu erfahren, die in einem Wasser vorhanden sind. Schon durch diese Operation kann man in zahlreichen Fällen ein Urteil über die gröfsere oder geringere Reinheit des Wassers erlangen. Vergleicht man die von verschiedenen Chemikern zu dieser Bestimmung gewählten Temperaturen, so sieht man, dafs das Maximum und das Minimum um 80° C. auseinander liegen Es ist durchaus nicht möglich, die von den einzelnen Analytikern bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Trockenrückstände miteinander zu vergleichen, wie dies besonders aus den Trockenbestimmungen von 40 verschiedenen Wässern hervorgeht, welche der Vf. bei 100, 140 und 180° C. ausgeführt und in einer Tabelle zusammengestellt hat. Der Wunsch erscheint daher berechtigt, dafs auch unsere Analytiker, dem Beispiele der englischen Kollegen folgend, sich wie im allgemeinen über ihre Methodik, so auch über bestimmte Trockentemperaturen einigen wollten; schon dadurch, dafs jeder Einzelne neben der von ihm im speziellen Falle beliebten Temperatur noch drei andere, etwa 100, 140 und 180° C. wählte, dürften gewifs für die Wasserstatistik im allgemeinen verwertbare Zahlen erhalten werden.

Was den Glühverlust anbetrifft, so mufs man vor allem davon absehen, denselben als „organische Substanz“ in der Aufzählung der analytischen Ergebnisse aufzunehmen. Man braucht aber nicht darauf zu verzichten, ihm als solchen dort einen Platz zu gönnen, da er in sehr vielen Fällen bei der Kontrolle mancher Einzelbestimmungen nützlich verwertet werden kann.

Bei Besprechung der Methoden zur Bestimmung der organischen Substanz entscheidet sich der Vf. für die Kaliumpermanganat-Methode von Kubel, da die Ausführung derselben eine sehr schnelle und bequeme ist und die damit erzielten Resultate in der wünschenswertesten Weise übereinstimmen. Im Gesundheitsamte bedient man sich derselben vorzugsweise, doch ist die von Kubel-Tiemann (Anleitung zur Untersuchung von Wasser, 2. Aufl. 105) auf etwa „5 Minuten“ normierte Zeitdauer auf 10 Minuten fixiert worden, weil zahlreiche Versuche ergeben haben, dafs bei einer gröfseren Anzahl von Wässern die nach 5 Minuten langem Kochen verbrauchte Menge Chamäleon geringer ist, als die nach 10 Minuten langer Einwirkung in Reaktion getretene, während sich das nach 10 Minuten erhaltene Resultat nur wenig von dem nach 15 oder 20 Minuten erhaltenen unterscheidet. Bei einer noch längeren Einwirkung machten sich dann allerdings wieder gröfsere Verschiedenheiten bemerkbar.

Der Umstand, dafs zahlreiche der im Gesundheitsamte untersuchten Wässer einen ungewöhnlich hohen Eisengehalt aufwiesen, hat auf die Notwendigkeit, den Wirkungswert des für die Oxydation desselben verbrauchten Permanganates genau in Abrechnung zu bringen, ganz besonders hingewiesen. Zu diesem Zwecke ist eine colorimetrische Methode ausgebildet worden, welche auf der Überführung des im Abdampfrückstande einer bestimmten Menge Wasser enthaltenen Eisenoxyduls in Oxyd, des letzteren in Sulfocyaneisen und Vergleichung der dadurch bewirkten Rötung mit der Farbe einer Eisensulfocyanidlösung von bekanntem Eisengehalte beruht. Diese Methode hat vor der colorimetrischen Bestimmung des Eisens als Berlinerblau den Vorzug, dafs ein störender Einflufs, wie er durch die gelbe Farbe des Ferrocyankaliums auf das gebildete Berlinerblau zu beobachten ist, nicht stattfindet. Ein eventueller Gehalt des Wassers an Nitriten und Schwefelwasserstoff ist bei dieser Bestimmung der organischen Substanzen nach Kubel ebenfalls nicht aufser Acht zu lassen. Vf. macht schliefslich den Vorschlag, die Rubrik „Organische Substanz“ durch „Oxydierbarkeit“ zu ersetzen, wobei man als Mafs der letzteren die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Permanganat oder die dieser entsprechende Sauerstoffmenge aufführt.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht im Gesundheisamte nach den gewöhnlichen Methoden mittels Nessler's Reagenz. Doch bedient man sich für diese, sowie für alle colorimetrischen Verfahren der zuerst von Hehner vorgeschlagenen, daselbst modifizierten Vergleichscylinder. Dieselben haben eine Kapacität von genau 100 ccm, sind in Kubikcentimeter eingeteilt und tragen seitlich, etwa beim Teilstriche 30, einen Ausflufs mit Glashahn. In den einen Cylinder bringt man bis zum Teilstriche 100 das auf Ammoniak zu prüfende Wasser und fügt diesem 2 ccm Nessler'sches Reagenz hinzu. Einen

zweiten Cylinder füllt man bis zum Teilstriche 100 mit einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalte und gleichfalls 2 ccm NESSLER'sches Reagenz. Nach 10 bis 15 Minuten beobachtet man, ob die beiden Flüssigkeiten gleichen Farbenton zeigen, indem man durch die Axe der Cylinder auf eine weiße Unterlage sieht. Ist dieses nicht der Fall, so bewirkt man den Eintritt dieser Erscheinung dadurch, daſs man aus dem Cylinder mit der stärker gefärbten Flüssigkeit so lange letztere ausflieſsen läſst, bis die Farbengleichheit beider hergestellt ist. Die Berechnung ist einfach.

Zur salpetrigen Säurebestimmung eignet sich am besten die Zinkjodidstärke-Reaktion. Doch giebt man ihr nur dann den Vorzug, wenn die Abwesenheit von Eisen die Unmöglichkeit der Entfärbung des Wassers u. dgl. unmittelbar auf ihre Benutzung hinweisen; im andern Falle bedient man sich ebenso vorteilhaft des von TIEMANN und PREUSSE ausgearbeiteten colorimetrischen Verfahrens mittels Metaphenylendiamins.

Die Bestimmung des Salpetersäuregehaltes wird im Gesundheitsamte nach der SCHULZE-TIEMANN'schen Methode ausgeführt. Die Abhandlung schlieſst mit der Besprechung der Chlorbestimmungsmethoden bei der Wasseranalyse.

Vf. hat es sich zur Aufgabe gestellt, insbesondere den Wert der MOHR'schen im Vergleiche mit der VOLHARD'schen Methode speziell für den Zweck der Wasseruntersuchung durch zahlreiche Versuche festzustellen und kommt dabei zu folgenden Schlüssen:

1. Das MOHR'sche Verfahren giebt bis zur gröſsten Verdünnung durchweg Resultate, die zu hoch ausfallen.

2. Das VOLHARD'sche Verfahren liefert durchweg zu niedrige Zahlen.

3. Die Differenz der Versuchsresultate und der berührten Werte nimmt bei zunehmender Verdünnung nach VOLHARD in einem stärkeren Verhältnisse ab als nach MOHR.

4. Bei einer Verdünnung, die 0,1775 g Chlor im Liter enthält, schwanken die nach der VOLHARD'schen Methode erhaltenen Zahlen schon so wesentlich, daſs denselben unter diesen Verhältnissen Genauigkeit nicht zuzusprechen ist, dagegen giebt es bei Anwesenheit von 0,355 g Chlor im Liter hinreichend scharfe Resultate, wenn man 25 ccm der zu prüfenden Lösung in Arbeit nimmt. In konzentrierteren Lösungen läſst es in Bezug auf Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

5. In Lösungen, die selbst nur 0,0355 g Chlor im Liter enthalten, giebt das MOHR'sche Verfahren Zahlen, die bei 50 ccm Flüssigkeit die Beurteilung des Chlorgehaltes noch gestatten. Je gröſser die Verdünnung ist, in einem um so gröſseren Verhältnisse wächst der gemachte Fehler.

Will man das VOLHARD'sche Verfahren bei der Wasseranalyse anwenden, und das ist nicht selten wünschenswert, so hat man, nach dem Ergebnisse der qualitativen Untersuchung, Sorge zu tragen, das Wasser zu konzentrieren. (Mitteil. des Kaiserl. Gesundheitsamtes **1**. 360; Pharm. Centralh. **22**. 561—63. Ende Dez. 1881.)

H. Reinsch, Über die *Erkennung und Unterscheidung der Kiesel-, Thon- und Beryllerde, der Borsäure, der Alkalien und einiger Metalle durch das Mikroskop.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 2325—31. 14. Nov. [18. Okt.] 1881.)

Ziegeler, *Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure.* Ein allgemein bekannter Übelstand bei der quantitativen Schwefelsäurebestimmung ist die sehr feine Verteilung des Niederschlages von schwefelsaurem Barium, das gewöhnlich selbst aus heiſs gefällten Lösungen anfänglich mit durch das Filter geht. Aber auch wenn bei Anwendung eines sehr dichten Filtrierpapieres dies nich der Fall ist, so ist ein zweiter Übelstand der, die letzten Spuren des Niederschlages aus dem Becherglase auf das Filter zu bringen. Beide Unannehmlichkeiten gelingt zu beseitigen nach dem Vf. in folgender Weise.

Nachdem die Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise mit überschüssigem Chlorbarium heiſs gefällt war, setzt man zu der noch heiſsen Mischung salpetersaures Silber, das sich ausscheidende Chlorsilber umhüllt den schwefelsauren Baryt vollständig, die Flüssigkeit wird sofort klar, der Niederschlag käsig, und es kann sogleich filtriert werden. Der Niederschlag wird zunächst von noch vorhandenem Chlorbarium und entstandenem salpetersaurem Barium durch Auswaschen mit heiſsem Wasser befreit, das Chlorsilber dann durch Übergieſsen mit konzentriertem Ammoniak ausgezogen, der Niederschlag noch gewaschen, geglüht und gewogen. Die ganze Arbeit dauert nur wenige Stunden, während die gewöhnliche Bestimmungsmethode oft tagelanges Arbeiten erfordert. Quantitativ wurde ein vollständig genaues Resultat erzielt. Von drei Schwefelsäurebestimmungen gaben zwei, nach gewöhnlicher Methode gearbeitet, 1,241 und 1,240 $BaSO_4$, mit nachherigem Zusatz von Silbernitrat erhielt Vf. gleichfalls 1,240 $BaSO_4$.

Daſs der noch Chlorsilber enthaltende Niederschlag so lange mit NH_3 behandelt werden muſs, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Säuren keine Trübung mehr giebt, braucht nicht erwähnt zu werden, es bietet dies aber wegen der leichten Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak keine Schwierigkeiten, nur ist zu erwähnen, daſs das Aus-

waschen sofort zu geschehen hat, da einmal geschwärztes Chlorsilber in Ammoniak weniger löslich ist. (Pharm. Centralh. **22**. 555. Ende Dez. 1881. Greifswald.)

Fr. Becker, *Quantitative Bestimmung der Chlorsäure.* Nach C. STELLING wird die Chlorsäure durch Reduktion mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung ausgeführt. Nach des Vf's. Versuchen stöfst die Ausführung derselben auf Schwierigkeiten. Die Methode wird aber brauchbar dann, wenn man neutrale Flüssigkeiten anwendet. 0,5 g chlorsaures Kali, in 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit genügender Menge reinem Eisenvitriol und dann mit ebenso viel reiner Kalilauge versetzt, bis eben ein geringer Niederschlag von Eisenoxydulhydrat entstand, und $^1/_4$ Stunde gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort durch ausgeschiedenes Eisenoxydhydrat rot, ein Stofsen war kaum bemerkbar, und die Reduktion war vollständig eingetreten. Nach dem Filtrieren, Ansäuren des Filtrates durch Salpetersäure und Ausfällen durch Silberlösung wurden 0,5848 g Chlorsilber gefunden, welchen 99,82 p. c. entsprachen. In dieser Form ist daher die Methode sehr zu empfehlen. Auch die Reduktion durch das Kupferzinkelement von GLADSTONE und TRIBE liefert brauchbare, wenn auch weniger genaue Resultate. Besser ist es, das Zink in Form von Zinkstaub anzuwenden, und zwar in saurer Lösung. (Rep. anal. Chem. **1**. 377—78. Mitte Dez. 1881. Prag.)

Phosphorsäure-Bestimmung. Auf der am 18. Dez. 1881 in Halle stattgehabten Versammlung von Vorständen agrikulturchemischer Versuchsstationen, Handelschemikern und Fabrikanten wurde eine einheitliche Methode der Phosphorsäure-Bestimmung festgestellt. Dieselbe betrifft: a. die Vorbereitung der Proben im Laboratorium, b. die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate (Extraktionsverfahren, mafsanalytische Bestimmung, gewichtsanalytische Bestimmung), c. die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure, d. die Bestimmung der unlöslichen, resp. Gesamtphosphorsäure. (Pharm. Centralh. **22**. 574—77. Ende Dez. 1881.)

G. Lunge, *Bestimmung der doppelt kohlensauren neben einfach kohlensauren Alkalien.* Zu diesem Zwecke kann man die Chlorbariummethode anwenden, indem man in einer Probe die Kohlensäure, in einer anderen die Alkalinität bestimmt. Diese Methode hat jedoch den Einwurf gegen sich, dafs nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten Fehler durch den Einflufs der Laboratoriumskohlensäure vermieden werden können. Neuerdings ist von *Warder* (Amer. Chem. I. Vol. 3. Nr. 1. März 1881) das Phenolphtaleïn für diesen Zweck empfohlen worden, da es mit Dicarbonaten farblos wird; aber die hierauf begründete Methode ist eine sehr indirekte und scheint weniger empfehlenswert, als die jetzt zu beschreibende, bei deren Ausarbeitung Vf. von folgenden Voraussetzungen ausging.

Es ist klar, dafs, wenn man zu einer doppeltkohlensaure Salze enthaltenden Lösung eine genügende, aber bekannte Menge Ammoniak setzt, alles Dicarbonat in Monocarbonat verwandelt, und ein gewisser Überschufs von freiem Ammoniak zurückbleiben wird. Wenn man nun einen beliebigen Überschufs von Chlorbarium zufügt, so setzt sich alles kohlensaure Natron und kohlensaure Ammoniak mit diesem in kohlensauren Baryt und Chlorammonium, resp. Chlornatrium um; es verschwindet also die dem kohlensauren Ammoniak zukommende Alkalinität, und es verbleibt nur noch die dem Überschufs von freiem Ammoniak zukommende. Titriert man dieses und zieht die gefundene Menge von der anfangs zugesetzten ab, so entspricht die Differenz der ursprünglich vorhanden gewesenen Menge Dicarbonat. In Formeln lautet dies:

$$xNa_2CO_3 + yNaHCO_3 + zNH_3 + (x + y)BaCl_2 = (2x + y)NaCl + yNH_4 + Cl + (x + y)BaCO_3 + (z-y)NH_3.$$

Wenn man diese Methode zur Analyse von Dicarbonat anwenden will, so löst man eine genügende Menge desselben in kaltem Wasser, pipettiert ein aliquotes Volum für die Bestimmung der Dicarbonatkohlensäure und ein anderes zur Bestimmung des Alkalis heraus.

Folgende Beispiele mögen das Verfahren erläutern. 20 g käufliches, doppelt kohlensaures Natron (nicht ganz genau gewogen) wurde zu einem Liter aufgelöst und für jede Probe 50 ccm herauspipettiert. Bei alkalimetrischer Bestimmung erforderten drei Proben jedesmal genau 12,1 ccm Normalsalzsäure, entsprechend 0,3751 g Na_2O. Ferner wurden je 50 ccm versetzt mit 50 ccm eines Ammoniaks, von dem je 50 ccm = 24,3 ccm Normalsalzsäure waren, dann mit Überschufs von Chlorbarium, davon die Hälfte (klar filtriert) mit Normalsalzsäure austitriert, und erforderten in 5 Versuchen: 6,2 — 6,2 — 6,3 — 6,2 — 6,3, im Mittel also 6,25 ccm. Dies mufs verdoppelt werden = 12,5 und giebt, abgezogen von den 24,3 ccm Normalflüssigkeit, denen das zuerst zugesetzte Ammoniak gleichwertig war, 11,8 ccm, welche, mit 22 multipliziert, die Dicarbonatkohlensäure = 0,2596 g ergeben. Da nun die zuerst gefundenen 12,1 ccm mal 22 = 0,2662 g sind, so beträgt der Gesamtgehalt an CO_2: 0,5258 g. Es waren also vorhanden

an $NaHCO_3$: 11,8 mal 84 = 0,9912 g,
an Na_2CO_3: 0,3 mal 53 = 0,0159 g.

Wenn es nur auf das Verhältnis zwischen Mono- und Dicarbonat ankommt, so kann man dieses direkt aus den Zahlen 12,1 und 11,8 berechnen. Die Gesamtkohlensäure mufs = 12,1 + 11,3 sein, also = 23,9, während die Dicarbonatkohlensäure = 11,8 ist.

Zur Kontrolle wurde der gebildete Niederschlag von kohlensaurem Baryt gut ausgewaschen und mit Salzsäure und Ammoniak austitriert, was natürlich für gewöhnlich ganz unnötig ist. Wie gewöhnlich bei der Behandlung gröfserer Mengen von Barytniederschlag, stellten sich kleine Abweichungen heraus; die Resultate waren: 23,9 — 24,0 — 23,7 — 23,9 — 23,7 ccm Normalsalzsäure. Das Mittel, = 23,84, stimmt fast ganz mit dem durch die vorige Methode gefundenen = 23,9 überein. Übrigens hält Vf. die erste (d. h. die von ihm vorgeschlagene) Methode an sich für genauer als die letzte, weil ihre Fehlerquellen geringer sind; dies prägt sich auch in der weit gröfseren Konstanz der Resultate aus, und endlich ist auch die neue Methode unverhältnismäfsig viel schneller auszuführen, so dafs er dieselbe mit gutem Gewissen empfehlen zu können glaubt. (Chem. Industr. **4**, 369—70. Nov. 1881.)

M. M. P. Muir, *Neue Methode zum Nachweis von Zinn bei Gegenwart von Antimon.* Die gemischten Sulfide werden mit starker Salzsäure aufgelöst, dann das Zinnchlorid durch Kochen mit Kupferspänen zu Zinnchlorür reduziert und durch Einwirkung von Quecksilberchlorid nachgewiesen. (Chem. N. **44**. 237. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

H. v. Jüptner, *Volumetrische Bestimmuug des Bleies mit Kaliumpermanganat.* Vor kurzem (**81**. 708) hat Haswell eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Bleies beschrieben, die, auf eine neue Reaktion zwischen Bleioxyd und Kaliumpermanganat gegründet, wegen ihrer Genauigkeit und bequemen Durchführbarkeit für die Praxis die vollste Beachtung verdient.

Eine Lösung von Bleinitrat entfärbt nämlich bei Gegenwart von etwas Kalilauge, Ammoniak, kohlensaurem Natron oder von aufgeschlemmtem Zinkoxyd eine Lösung von Kaliumpermanganat, insbesondere beim Erwärmen, unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlages. Verfährt man hierbei in der Weise, dafs man so lange Kaliumpermanganat zusetzt, bis eine schwache bleibende Rötung der Flüssigkeit entsteht, so ist alles Blei gefällt und in Lösung befindet sich aufser dem geringen Überschusse an Kaliumpermanganat nur salpetersaures Kali. Der völlig amorphe Niederschlag färbt zugesetzte Jodkaliumstärkelösung blau, löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung und zeigt beim Eintragen in heifse Salpetersäure augenblicklich die Färbung einer Chamäleonlösung; er enthält also Bleihyperoxyd und Manganoxydul. Nach den Untersuchungen Haswell's besteht derselbe (wenn Kalilauge bei seiner Bildung zugegen war) aus 72,458 p. c. Blei, 7,830 p. c. Mangan und 5,217 p. c. Kalium, stimmt also mit der Formel $5PbO_2, 2MnO, K_2O$ stellt also ein Manganplumbit dar. Für die Reaktionen, welche bei Gegenwart von Kalilauge oder Zinkoxyd erfolgen, stellt Haswell folgende Gleichungen auf:

$$5Pb(NO_3)_2 + K_2Mn_2O_8 + 10KHO = 5PbO_2,2MnO,K_2O + 10KNO_3 + 5H_2O$$

und

$$5Pb(NO_3)_2 + 5ZnO + K_2Mn_2O_8 = 5PbO_2,2MnO,ZnO + 4Zn(NO_3)_2 + 2KNO_3.$$

Die Reaktion ist also ähnlich jener zwischen Bleioxyd und rotem Blutlaugensalze, wo ersteres unter Bildung von gelbem Blutlaugensalze zu Bleihyperoxyd oxydiert wird. Diese Ähnlichkeit wird um so auffallender, da Bleihyperoxyd Manganoxydulsalzlösungen ebenso zu Manganhyperoxyd oder Übermangansäure oxydiert, wie es gelbes Blutlaugenlaugensalz in rotes umwandelt.

Zur Durchführung der Titration bereitet man sich eine salpetersaure Lösung der auf Blei zu prüfenden Substanz, dampft zur Trockne ein, löst in destilliertem Wasser, setzt etwas in Wasser aufgeschlemmtes Zinkoxyd zu und läfst in der Kälte unter beständigem Umschütteln Kaliumpermanganatlösung zufliefsen. Dabei entsteht unter Entfärben der Chamäleonlösung sofort eine braune Fällung, die sich rasch absetzt. Erst gegen das Ende der Reaktion ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit schwach rosa tingiert. Man erwärmt, worauf unter sofortiger Entfernung eine vollständige Trennung des Niederschlages stattfindet. Nun setzt man abermals 1 bis 2 Tropfen Chamäleonlösung zu und fährt sofort, bis die Färbung auch nach minutenlangem Sieden tingiert bleibt. Nach ungefähr 24 Stunden verschwindet auch diese schwache Färbung wieder, indem sich der Überschufs an Permanganat mit dem an Bleihyperoxyd gebundenen Manganoxydul

umsetzt. Die Titration hat grofse Ähnlichkeit mit der des Mangans nach VOLHARD (80. 812), unterscheidet sich aber von dieser höchst vorteilhaft dadurch, dafs die Hauptreaktion schon in der Kälte erfolgt, sowie, dafs man von der Reaktion der Lösung völlig unabhängig ist, indem diese durch den stets nötigen Zinkoxydüberschufs sicher neutralisiert wird; endlich erfolgt die Abscheidung des Niederschlages sehr rasch.

Zur Beurteilung der Genauigkeit dieser neuen Methoden führt Vf. eine gröfsere Zahl von Bestimmungen an, welche sehr befriedigende Resultate ergeben.

Für die Titration des Bleies nach dieser Methode ist die Gegenwart der Alkalien, alkalischen Erden, Thonerde, Chromoxyd, Zink und der Eisenoxydsalze in der Lösung ohne Einflufs; Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul dürfen jedoch nicht gegenwärtig sein. Zinn und Antimon kommen nicht in Betracht, da sie schon beim Lösen als Oxyde ausgeschieden werden. Wismut wäre durch wiederholtes Eindampfen als basisch salpetersaures Salz auszuscheiden; Kupfer wirkt nur in gröfseren Mengen durch seine Farbe störend. Zur Trennung desselben vom Blei wird letzteres durch kohlensaures Ammon und Ammoniak gefällt, filtriert und der Rückstand zur Titration in Salpetersäure gelöst. Silber übt in kleinen Mengen keinen nachteiligen Einflufs auf die Bestimmungen aus; die Trennung desselben vom Blei geschieht wie beim Kupfer. (Österr. Ztschr. **29.** 664 bis 665. Ende Dez. 1881.)

J. B. Mackintosh, Über die *elektrolytische Bestimmung von Kupfer* und *das sogenannte allotropische Kupfer*. Die quantitative Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege bietet bei guter Ausführung so grofse Vorteile dar, dafs sie allen anderen Bestimmungsmethoden vorzuziehen ist. Der Vf. hat deshalb eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Fehlerquellen festzustellen, welche zu umgehen sind, wenn man genaue Resultate erhalten will.

Im Jahre 1865 machte LUCKOW, der Direktor der Mansfeld'schen Kupferwerke seine ersten Mitteilungen über diese Methode, deren genaues Studium er infolge einer Preisausschreibung unternommen hatte, und vervollständigte diese Mitteilungen im Jahre 1869. Er fand, dafs das Kupfer durch den elektrischen Strom in schönen regulinischen Formen aus der Lösung abgeschieden wird, wenn der Gehalt an freier Salpetersäure nicht über 0,1 g in 1 ccm beträgt. Zu dieser Lösung werden einige Tropfen einer Lösung von Weinsäure oder Oxalsäure zugesetzt und das Kupfer dann in der bekannten Weise auf Platin niedergeschlagen. Zink, Eisen, Nickel werden unter diesen Bedingungen nicht gefällt. Der Vf. hat nach diesen Angaben verschiedene Proben von Kupfer und Kupferlegierungen analysiert. Indem wir hiermit auf die Einzelheiten dieser Untersuchung verweisen, teilen wir als Hauptergebnis derselben mit, dafs die Gegenwart gewisser, vielleicht auch aller organischer Substanzen in der salpetersauren Lösung des Kupfers die Resultate ungenau macht; dafs die vollständige Abscheidung des Metalles aus einer von organischer Substanz freien salpetersauren Lösung aufserordentlich schwierig, und dafs die alte Methode der Elektrolyse der schwefelsauren Lösung vorzuziehen ist. Der Vf. verfährt dabei in folgender Weise: 2 g der zu untersuchenden Substanz, wenn dieselbe mehr als 10 p. c. Kupfer oder 4—5 g derselben, wenn sie weniger als diese Menge enthält, werden in einer Porzellanschale in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei man von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure zusetzt, bis die Einwirkung vollendet ist. Hierauf erhitzt man zum Sieden, verdünnt nach dem Abkühlen auf etwa 50 ccm, kocht und filtriert. Bleibt hierbei ein schwarzer Rückstand, so ist diese Behandlung zu wiederholen. Bei Gegenwart von Blei bleibt dasselbe als Sulfat auf dem Filter, und die geringe Spur, welche in das Filtrat übergeht, kann vernachlässigt werden, da das Metall nicht mit dem Kupfer niedergeschlagen wird. Die klare Kupferlösung wird dann in einer Platinschale in der bekannten Weise der Elektrolyse unterworfen. Diese vorbereitende Arbeit nimmt nicht mehr als $^1/_2$ Stunde in Anspruch, und wenn man den elektrolytischen Apparat des Abends herrichtet, so ist die Fällung am Morgen beendigt.

Zur Prüfung bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte neben einen Tropfen von Schwefelwasserstoffwasser. Zeigt sich die Lösung frei von Kupfer, so wird sie abgegossen und kann zur Bestimmung der darin enthaltenen anderen Substanzen dienen. Die Schale wird dann zuerst mit reinem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und letzterer durch gelinde Wärme verjagt. Die fehlerhaften Resultate, welche bei der Elektrolyse von Kupferlösungen, die mit organischen Substanzen versetzt waren, erhalten wurden, sind darauf zusückzuführen, dafs das niedergeschlagene Kupfer immer eine gewisse Menge Kohlenstoff und Wasserstoff, mitunter auch Stickstoff und Sauerstoff enthielt. Dasselbe ähnelte in seinem Aussehen und Verhalten ganz dem von SCHÜTZENBERGER (78. 482. 531.) beschriebenen sogen. *allotropischen Kupfer*, dessen Existenz bereits von WIEDEMANN (79. 145.) in Zweifel gezogen worden ist. (Chem. N. **44.** 279—282. 9. Dez. 1881. Hoboken, N.-J.)

M. M. P. Muir und **C. E. Robbs,** Über die *volumetrische Bestimmung des Wismuts*

als Oxalat. Der Vf. benutzt die von v. Reiss (**81.** 465) beschriebene Methode, indem er dieselbe zu einer volumetrischen macht. Die Reaktion ist:

$$Bi_2O_3 + 4K_2C_2O_4H_2O = Bi_23(C_2O_4)K_2C_2O_4 + 3K_2O + 4H_2O.$$

Das Wismutoxyd wird in geringer Menge Salpetersäure gelöst, die Lösung durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit und ein großer Überschuß von Essigsäure zugesetzt. Hierauf setzt man einen Überschuß einer titrierten Lösung von Kaliumoxalat hinzu, verdünnt das Ganze auf ein bestimmtes Volum, läßt absetzen, nimmt einen aliquoten Teil der Lösung heraus und titriert mit Kaliumpermanganat. (Chem. N. **44**. 237. 11. [3.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

Chr. Steenbach, *Mikroskopische Untersuchung des Mehles.* Eine Methode, wodurch die Gewebselemente leicht isoliert werden können. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2449—51. 28. [1.] Nov. 1881. Kopenhagen.)

F. Jean, Über die *Bestimmung des Önolins und des Önotannins im Weine.* (C. r. **93**. 966—69. [5.*] Dez. 1881.)

Portes und **Langlois,** *Rasche Bestimmung des Morphins im Opium.* 7 g Opium werden mit 3 g gelöschtem Kalk und 70 ccm destilliertem Wasser im Mörser sorgfältig verrieben, indem man das Wasser in kleinen Portionen allmählich zusetzt. Man läßt unter häufigem Umrühren ein halbe Stunde stehen, bringt das Ganze auf ein Filter, versetzt 53 ccm des Filtrates mit Äther und schüttelt. Hierauf löst man in derselben Flüssigkeit 3 g gepulvertes Chlorammonium auf und läßt, nachdem dies geschehen ist, zwei Stunden stehen. Man dekantiert den Äther, versetzt ihn durch eine neue Quantität, schüttelt und dekantiert abermals. Hierauf sammelt man das abgeschiedene Morphin auf einem glatten Filter von 10 ccm Durchmesser und wäscht den Niederschlag mit einigen Kubikcentimetern kaltem Wasser aus, spritzt ihn mit einer geringen Menge Wasser (etwa 50 ccm) in das Gefäß, welches zur Abscheidung gedient hat, und setzt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, welche 16,17 g H_2SO_4 im Liter enthält. Von dieser Schwefelsäure entspricht 1 ccm einem Decigramm Morphin. Endlich versetzt man die Mischung noch mit 4 Tropfen völlig neutraler Lackmuslösung. Wird die Flüssigkeit rot, so enthält das Opium weniger als 10 p. c. Morphin; bleibt sie blau, so besitzt sie mehr als den mittleren Gehalt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4**. Mitte Dez. 1881.)

C. Krauch, Über *Otto's Methode zur Bestimmung des Fuselöles im Branntweine.* Die Untersuchungen des Vf's. haben ergeben, daß die Bestimmung des Amylalkohols der käuflichen Branntweinsorten nach der Otto'schen Methode nicht möglich ist. (Rep. anal. Chem. **1**. 374—77. Mitte Dez. 1881. Vers.-Stat. Münster.)

Kissel, Zur *Ermittelung des Alkaloïdgehaltes der Chinarinden.* Vf. hat die von Prollius (**81**. 773) beschriebene Methode geprüft und sie mit allen anderen bekannten verglichen. Das Resultat war ein sehr zufriedenstellendes. Für die beste und am schnellsten und genauesten arbeitenden hält Vf. die mit Äther, und zwar so, wie Prollius sie angegeben, abgesehen von einem Irrtum, in den Prollius verfallen, auf den unten zurückzukommen ist. Die Methode mit Alkohol ist nicht so genau und angenehm zu gebrauchen, wie die mit Äther. Vf. selbst, nachdem er sich hinlänglich überzeugt hatte, daß die Methode mit Äther bei richtiger Handhabung sehr gut ist, bedient sich vorkommenden Falles fast immer derselben und verfährt folgendermaßen: Ein nicht zu kleines Quantum Rinde (20 g) wird mit der Ammoniak- und Ätherweingeistmischung (nach Prollius) in einem gut zu verschließenden Glase, dessen Tara plus Rinde notiert, geschüttelt und ca. 2 Stunden unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen, dann wiegt man das Ganze und findet nun das Gewicht der ätherischen Lösung, davon wiegt man nun die Hälfte oder irgend ein bestimmtes Quantum ab und verdampft es bis zur Verjagung des Äthers und Alkohols. Den erhaltenen Rückstand nimmt man mit etwas überschüssiger verdünnter SO_4H_2 und heißem Wasser auf, filtriert von dem abgeschiedenen Wachs und Chinasäure ab und fällt nach dem vollständigen Erkalten die saure Lösung der Gesamtalkaloïde mit Natronlauge; nach dem Auswaschen werden die Alkaloïde auf dem tarierten Filter getrocknet (bei 115°) und gewogen.

Nun hat Prollius den einen Fehler begangen, daß er glaubte, daß bei seiner Alkoholmethode der Rückstand die Gesamtalkaloïde enthalte und bei der Äthermethode derselbe nur „Chinin und in Äther lösliche Nebenalkaloïde“ sei. Es ist dies, was die letztere Annahme betrifft, durchaus irrtümlich. Es herrscht vielfach die Ansicht, daß Äther nur Chinin aus der Rinde ausziehe, aber dadurch, daß sich die Alkaloïde gewissermaßen im status nascendi befinden, scheinen sie alle in Äther löslich zu sein, während die meisten, wenn einmal ausgeschieden, darin schwer löslich sind. Vf. wiederholt, daß er nach der Äthermetode die Alkaloïde der betreffenden Rinde stets vollständig und sehr rein erhalten hat und die Methode für eine sehr gute, zum Gebrauche bei Apothekenvisitationen, aber nicht zur Bestimmung des Chinins allein hält. (Pharm. Centralh. **22**. 556—57. Ende Dez. 1881.)

E. Houdard, *Neue Methode zur Bestimmung des Gipses im Wein.* Diese Methode gründet sich auf die Formeln von POGGIALE, welche im Jahre 1876 von MARTY modifiziert sind; aber anstatt blos anzuzeigen, ob ein Wein mehr oder weniger als 2 g Kaliumsulfat im Liter enthält, gestattet sie, dasselbe auf $^1/_2$ g per Liter genau zu bestimmen. Sie hat vorwiegend ein praktisches Interresse. Zur Ausführung derselben bedarf man 10 Probiergläser, welche in zwei parallelen Reihen aufgestellt sind, ferner einer Pipette von 25 ccm in 5 Teile auf 5 ccm geteilt und endlich einer graduierten Bürette, deren Grade in folgender Weise aufgetragen sind: Der erste Grad entspricht 0,5 ccm, der zweite 1 ccm, der dritte 1,5 ccm, der vierte 2 ccm und der fünfte 2,5 ccm.

Unter der Voraussetzung, daſs 10 ccm der MARTY'schen Lösung 0,1 g Kaliumsulfat per Liter fällen, beginnt man damit, in jede der 5 Probierröhren der obersten Reihe 5 ccm Wein zu gieſsen; hierauf setzt man die MARTY'sche Lösung zu und zwar indem man sie mit der graduierten Bürette miſst, in der Weise, daſs man für die erste Röhre die Bürette bis zum ersten Teilstrich, die zweite bis zum zweiten Teilstrich füllt. Man erhitzt und filtriert den Inhalt der fünf Röhren in den fünf anderen Röhren der zweiten Reihe. Man braucht dann nur noch in jedes Glas einen Tropfen der titrierten Lösung zu bringen und darauf zu achten, in welchem Glase hierdurch eine Trübung entsteht. Geschieht dies beispielsweise in No. 2, nicht aber in No. 3, so ist hierdurch angezeigt, daſs der Wein mehr als 2 und weniger als 3 g Kaliumsulfat im Liter enthält. Mit einiger Übung läſst sich noch der Gehalt des Weines an Kaliumsulfat bis $^1/_4$ g abschätzen. (Bull. Par. **36**. 546—547. 5. Dez. 1881.)

P. Casamajor, *Auffindung von Zuckerstärkesyrup in Rohrzuckermelassen.* Diese Verfälschung läſst sich leicht mittels leichtem Methylalkohol nachweisen, welcher im Alkolometer von TRALLES oder GAY-LUSSAC 93$^1/_2$° zeigt. Wird reine Rohrzuckermelasse mit ihrem dreifachen Volum Methylalkohol gemischt, so löst sie sich beim Umrühren darin auf und läſst nur eine ganz gelinde Trübung zurück, während eine Melasse, welche Stärkezucker beigemengt enthält, eine trübe Flüssigkeit giebt, die sich beim Stehen in zwei Schichten teilt, von denen die untere dicke Schicht den Glykosesyrup enthält. Im Handel kommen grosse Mengen eines dünnen Syrups vor von ungefährt 32° BEAUMÉ, in welchem das Verhältniſs des Zuckers zu den Verunreinigungen gröſser als in gewöhnlichen Rohrzuckermelassen ist. Wird ein Syrup dieser Art mit seinem dreifachen Volum Methylalkohol gewaschen, so erhält man eine stark getrübte Flüssigkeit, aus welcher sich ein Satz von reinem Zucker niederschlägt. Die Krystalle sind hart und sandig. Sie haften an der Glaswand und an dem Boden fest an und zeigen keine Ähnlichkeit mit dem Niederschlage aus Stärkezuckersyrup. In Methylalkohol von 93$^1/_2$° ist ein reiner Rohrzuckersyrup von etwa 40° BEAUMÉ nicht löslich, daher kann jener zur Nachweisung von Stärkezucker nicht benutzt werden.

Die Gegenwart von Stärkesyrup in Rohrzuckermelassen kann auch auf optischem Wege durch das Saccharimeter nachgewiesen werden, wenn der Syrup die gewöhnliche Dichte von etwa 40° B. hat, wenn der Zusatz des Stärkezuckers in der gewöhnlichen Menge geschehen war. Zu diesem Zwecke wiegt man die bekannte Menge (16,35 g für DUBOSCQ's Saccharimeter und 26,048 g für VENTZKE's Instrument) ab. Die direkte Probe würde den Prozentgehalt an Zucker nicht höher angeben, als die Zahl der BEAUMÉ-Grade, welche die Dichtigkeit angiebt und wenn er auch noch 2—3 p. c. geringer sei. Um dies zu verstehen, muſs an die Zusammensetzung der Rohrzuckermelasse erinnert werden.

Zucker	37,5
Unlösliche Verunreinigungen . . .	37,5
Wasser	25,0.

Wenn die direkte Bestimmung 55 p. c. Zucker angeben würde und die Melasse rein wäre, so würde ihre Zusammensetzung sein:

Zucker	55
Lösliche Verunreinigungen . . .	20
Wasser	25.

Nun aber ist ein Produkt von dieser Zusammensetzung kein klarer Syrup bei 40° B., sondern eine Mischung aus Syrup und Krystallen. Wenn danach das Produkt ein klarer Syrup bei 40° B. ist und die Probe giebt 25 p. c. an, so kann es nicht rein sein.

Die Gegenwart von Stärkezucker in Rohrzuckermelasse kann endlich auch durch Kupferlösung nachgewiesen werden, doch immer nur in dem Falle. wenn die Beimengung verhältniſsmäſsig beträchtlich wird. (Chem. N. **44**. 265. 2. Dez. 1881.)

Fraktionierte Destillation

von

FREDERIK D. BROWN.

Versieht man das Destillationsgefäfs, aus welchem man eine gemischte Flüssigkeit zu destillieren hat, mit einer langen aufsteigenden Röhre, durch welche die Dämpfe zuerst hindurch gehen müssen, ehe sie in den Kühlapparat treten, so findet innerhalb derselben, so lange ihre Temperatur niedriger ist, als die der gemischten Dämpfe, eine teilweise oder vollkommene Kondensation statt. Im ersteren Falle fliefst in das Destillationsgefäfs eine Mischung zurück, welche reicher an den höher siedenden Bestandteilen ist, als der Dampf, während das Destillat reicher an dem niedriger siedenden Bestandteile sein wird, als der Dampf. In welchem Verhältnisse diese Teilung erfolgt, hängt von der Temperatur der Röhre ab. Apparate, deren Konstruktion auf diesem Prinzip beruht, sind schon seit längerer Zeit in Gebrauch, doch reguliert sich bei denselben die Temperatur meistens durch Luftkühlung und hängt demnach von der Intensität des Siedens der gemischten Flüssigkeit ab. Der Vf. erreicht die Einhaltung einer ganz konstanten Temperatur in folgender Weise.

Das Destillationsgefäfs ist mit einer aufsteigenden Kühlschlange versehen, von welcher dicht unter ihrem obersten Ende ein Rohr abzweigt, welches zum Kühlapparate führt. Das oberste Ende der Kühlschlange ist durch ein eingesenktes Thermometer (T_1) verschlossen, welches die Temperatur des in den Kühlapparat eintretenden Dampfes angiebt. Die Kühlschlange ist mit einem cylindrischen Gefäfs umgeben, auf welchem ein Rückflufskühler in der Weise aufgesetzt ist, dafs beide zusammen einen in sich geschlossenen Raum bilden. Der Rückflufskühler wird von aufsen durch Wasser gekühlt. Ein zweites Thermometer (T_2) ist luftdicht in den Mantel, welcher die Kühlschlange umgiebt, eingesenkt. Füllt man nun den letzteren mit einer flüchtigen Flüssigkeit und erhitzt dieselbe durch eine unter dem Mantel angebrachte Lampe, so läfst sich die Kühlschlange konstant auf der Siedetemperatur der Flüssigkeit erhalten. Um aber nun diese Temperatur variieren zu können, ist von dem Rohre des Rückflufskühlers eine Leitung abgezweigt, welche mit einem Apparate verbunden ist, durch den man mittels einer Wasserluftpumpe einen konstanten niedrigeren Druck dauernd erhalten kann, wodurch sich der Siedepunkt regulieren läfst *. Dieser Kühlapparat mit konstantem Drucke möge der Helm genannt werden.

Um hiermit eine gemischte Flüssigkeit zu fraktionieren, bringt man dieselbe in das Destillationsgefäfs, verbindet dieses mit dem unteren Ende der aufsteigenden Kühlschlange, füllt den Helm mit einer flüchtigen Flüssigkeit (z. B. Methylalkohol, Alkohol, Wasser), entzündet die Lampe zur Erhitzung des Helmes und wartet, bis das Thermometer T_2 eine konstante Temperatur zeigt. Hierauf erhitzt man das Destillationsgefäfs, worauf alsbald Dämpfe in die Kühlschlange des Helmes treten. Ist die Temperatur derselben niedriger als die des Helmes, so gehen sie unverändert durch, passieren den Kühlapparat und kondensieren sich in dem Recipienten so, als wenn gar kein Helm vorhanden wäre. Bei fortgesetzter Destillation steigt die Temperatur der Dämpfe, und sobald sie höher als die des Helmes geworden ist, findet eine teilweise Kondensation statt, was man an einem kontinuierlichen Zurückfliefsen aus der Kühlschlange des Helmes in das Destillations-

---

* Eine Abbildung dieses Apparates werden wir auf Tafel I. bringen, die einer der nächsten Nummern beigegeben ist.

gefäfs erkennt. (Das Kühlgefäfs besteht aus Glas). Bei den folgenden Versuchen wurde immer erst, nachdem dieser Zeitpunkt eingetreten war, das Destillat aufgefangen.

Flüssigkeitsgemisch aus Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid. Nachdem das Zurückfließen aus dem Helme begonnen hatte, wurde bei fortgesetzter Destillation die Kondensation immer beträchtlicher und die Menge des Destillates geringer, bis zuletzt alle Dämpfe im Helme kondensiert wurden und die Destillation ganz aufhörte. Der Prozefs ist hiernach nach beiden Richtungen hin begrenzt. Er beginnt, wenn der Siedepunkt des Flüssigkeitsgemisches im Destillationsgefäfse gleich der Temperatur des Helmes ist und endigt, wenn jenes Gemisch eine bestimmte Zersetzung erreicht hat. Die Fraktionen, deren spezifische Gewichte und prozentische Zusammensetzungen (nach Molekülen berechnet) in der folgenden Tabelle gegeben sind, betragen zusammen nahezu die ganze Menge des möglichen Destillates und machen einen beträchtlichen Teil des ganzen zur Fraktionierung bestimmten Flüssigkeitsgemisches aus. Bei jedem Versuche variiert demnach die Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches in dem Destillationsgefäfse während der Versuchsdauer ganz beträchtlich. Bei einigen Destillationen wurde der Prozentgehalt am Anfang und am Ende des Prozesses bestimmt, was in der ersten Kolumne der Tabelle bemerkt ist. Beide Thermometer wurden in gleichen Zeitintervallen während des Versuches abgelesen.

Versuch	Zahl der Fraktionen	Temperatur im Helm (T_1)	Temperatur d. Dampfes (T_2)	Spez. Gew. d. Eraktionen bei 120°	Prozentgeh. d. Fraktion. an CCl_4
A	I.	48,65	48,45	1,29894	6,89
	II.	48,65	48,45	1,29803	6,69
	III.	48,65	48,40	1,29732	6,54
	Mittel	48,65	48,43	1,29810	6,71
B	I.	52,00	51,80	1,33820	15,68
	II.	52,00	51,90	1,33835	15,72
	III.	52,00	51,80	1,33788	15,60
	Mittel	52,00	51,82	1,33814	15,67
C	I.	59,37	59,29	1,41425	35,20
	II.	59,37	59,25	1,41379	35,08
	Mittel	59,37	59,27	1,41402	35,14
D	I.	63,65	63,58	1,45925	48,55
	II.	63,69	63,59	1,45893	48,45
	Mittel	63,67	63,59	1,45909	48,50
E	I.	66,34	66,35	1,48740	57,64
F	I.	71,87	71,73	1,54502	78,39
	II.	71,84	71,80	1,54487	78,33
	III.	71,82	71,73	1,54607	78,79
	Mittel	71,84	71,75	1,54532	78,50
H fortges. bis z. Grenze	I.	69,10	68,91	1,51783	68,24
K " " "	I.	69,14	69,00	1,52156	69,59
L " " "	I.	56,00	55,80	1,38092	26,32
	II.	56,01	55,82	1,38134	26,21
	Mittel	56,00	55,81	1,38113	26,27
M " " "	I.	56,18	55,96	1,38653	27,68
	II.	56,13	55,80	1,38549	27,41
	Mittel	56,15	55,88	1,38601	27,54

Diese Tabelle zeigt, dafs die Zusammensetzung der Dämpfe, welche aus dem oberen Ende der Kühlschlange des Helmes entweichen, nur von der Temperatur des Helmes abhängig ist und, so lange diese Temperatur konstant ist, ebenfalls konstant bleibt, wie auch die Flüssigkeit im Destillationsgefäfse sich ändern mag.

Es ist nun die Relation festzustellen, welche zwischen jener Temperatur und der Zusammmensetzung des Destillates besteht.

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Fufsbodenkitt. Die Bildung von Fugen in den Zimmerdielen, welche durch das allmähliche Austrocknen des Holzes entstehen und welche, ganz abgesehen von dem unschönen Aussehen, eine Ablagerungsstätte für Staub und Kehricht darstellen, ist eine unvermeidliche Zugabe in neuen Wohnungen. Statt des seither am meisten gebräuchlichen Ausspänens der Dielen wendet man vorteilhafter das Auskitten an. Ein hierzu vorzüglich geeigneter Kitt besteht aus 1 Gewichtstl. Ocker, 1 Gewichtstl. Sägemehl und aus 1 Gewichtstl. Kölner Leim. Der Leim wird 24 Stunden vor dem Anfertigen des Kitts in einer flachen Schüssel eingelegt, mit Wasser bedeckt, wodurch er zu einer Gallerte anquillt, sodann rührt man den Ocker mit Wasser zu einem Brei an, fügt die Leimgallerte samt dem noch überstehenden Wasser demselben bei und stellt das Gefäfs am Herde über das Feuer, wobei man fleifsig umrührt, bis sich die Gallerte vollständig gelöst hat. Ist dies geschehen, so entfernt man das Gefäfs vom Feuer und rührt das Sägemehl partienweise ein, wobei man erforderlichenfalls so viel Wasser zugiebt, bis der Kitt die gehörige Konsistenz erreicht hat. Dieser Kitt darf erst nach vollständigem Erkalten angewendet werden. Sehr grofse Fugen wird man vorteilhaft vorerst mit Werg oder altem Zeitungspapiere ausstopfen und dann erst den Kitt hineindrücken. Ebenso ist es vorteilhaft, kleine Fugen zuerst mit einer Messerklinge zu durchstofsen, dann den Kitt hineinzudrücken, ihn mit der Klinge zu verstreichen und schliefslich mit einem Leinwandlappen gleichzuwischen. Dieser Kitt wird nach einigen Tagen steinhart und bricht nie, indem er von den Sägespänen immer zusammengehalten wird. (Sächs. Gew.-Ztg. 1881. 20; Pol. Notizbl. 36. 317.)

Inhalt: Atterberg, A., Ätherisces Öl von Pinus Pumilio 50. — Becker, Fr., Best. der Chlorsäure 57. — Bedall, C., und O. Fischer, Chinolin 53. — Böttinger, C., Zucker der Eichenrindengerbsäure 54. — Brown, F. D., Fraktionierte Destillation 62. — Brühl, J. W., Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution organischer Verbindungen 49. — Casamajor, P., Auffindung von Zuckerstärkesyrup in Rohrzuckermelassen 61. — Fufsbodenkitt 64. — Galletly, J., und J. S. Thomson, Darstellung von Oxalsäure aus Paraffinöl 50. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Aluminiumalkoholate 52. — Gustavson, G., Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des Petroleums bei niedriger Temperatur 49. — Houdard, E., Bestimmung des Gipses im Wein 61. — Jahns, E., Kämpferid 54. — Jean, F., Bestimmung des Önolins und Önotannins im Wein 60. — Jüptner, H. v., Volumetr. Bestimm. des Bleies 58. — Kiliani, H., Verhalten von Glukonsäure, Zukersäure, Lactonsäure und Schleimsäure zu alkalischer Kupferlösung 51. — Kissel, Ermittelung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden 60. — Krauch, C., Otto's Bestimmung des Fuselöles im Branntweine 60. — Ladenburg, A., Alkine 53. — Lunge, G., Bestimm. der doppeltkohlensauren neben einfachkohlensauren Alkalien 57. — Menschutkin, N., Ätherifizierung einiger mehrbasischer Säuren 51. — Mackintosh, J. B., Elektrolytische Bestimm. des Kupfers und das allotropische Kupfer 59. — Morley, E. W., Analyse der Luft 54. — Muir, M. M. P., Nachweis von Zinn neben Antimon 58. — Muir, M. M. P., und C. E. Robbs, Bestimmung des Wismut als Oxalat 59. — O'Sullivan, C., α- und β-Amylam 53. — Perkin, W. H., Citracon- und Mesaconsäureäther und Maleïn- und Fumarsäure 51. — Phosphorsäure-Bestimmung 57. — Pictet, A., Überführung der Fumarsäure in Maleïnsäure 51. — Portes und Langlois, Best. des Morphins im Opium 60. — Reinsch, H., Erkennung von Metallen und Metalloiden durch das Mikroskop 56. — Riban, J., Zersetzung ameisensaurer Salze 49. — Roozeboom, H. W. B., Tertiäres Butylbromür 49. — Ross, Aluminiumblech zum Lötrohrprobieren 54. — Sakurai, J., Metallverbb. zweiwertiger Kohlenwasserstoffe 51. — Sell, E., Wasseranalyse 55. — Steenbuch, Chr., Mikroskopische Untersuch. des Mehles 60. — Wagner, G., Einwirk. der Zinkalkyle auf Aldehyde 51. — Willgerodt, C., Einw. von ätzenden Alkalien auf halogenierte Verbb. in Acetonlösungen 49. — Ziegeler, Quant. Best. der Schwefelsäure 56.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 5. Chemisches Central-Blatt. 1. Febrar 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

P. P. Bedson und **W. Carleton Williams**, Über die *Bestimmung des spezifischen Brechungsvermögens fester Körper in ihren Lösungen*. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2549—56. 28. Nov. [18. Okt.] 1881. Manchester, Owens College).

G. D. Liveing und **J. Dewar**, *Umkehrung des Cyanspektrums*. Bei einer Reihe von Versuchen über die Umkehrung der Metallspektren haben die Vff. zu wiederholten Malen dunkle Linien beobachtet, welche die Umkehrung der Linien von Oxyden und Chloriden verschiedener Metalle zu sein scheinen; besonders war dies der Fall bei der Anwendung von alkalischen Erden. Ganz kürzlich erhielten sie ein Spektrum, dessen Photographie deutlich die umgekehrten Linien des Cyans im Violett und Ultraviolett zeigte. Es war bis jetzt nicht möglich, genau die Bedingungen festzustellen, unter denen die Umkehrung sicher erfolgt. Das beste Resultat wurde erhalten bei Anwendung des Bogens einer Siemens'schen Maschine unter Benutzung eines Magnesiatiegels und beträchtlicher Mengen von Titancyanid. Die auf diese Weise erzeugten Photographien zeigten eine sehr vollständige Umkehrung der fünf Banden nahe bei L und der zwei breiten Banden bei N, sowie eine vollständige Umkehrung der sechs Banden, welche bei der Wellenlänge 421,5 beginnen. Kein anderes Metallcyanid hat, wenn es in den Tiegel gebracht wurde, den gleichen Effekt gegeben. Ebensowenig erhielt man denselben beim Durchleiten eines Stromes Cyangas durch die durchbohrte Kohle. Auch andere Stickstoffverbindungen wurden untersucht, doch erhielt man eine ähnliche Wirkung nur bei Anwendung von Ammoniumborat. Einige Photographien, erhalten unmittelbar nach Einführung des Ammoniumborates in den Tiegel, zeigten genau die umgekehrte Gruppe der Banden nahe bei L. Es kann kein Zweifel sein, daſs die gröſsere Beständigkeit des Titancyanids und des Borstickstoffs die Ursache hiervon ist. (Chem. N. **44**. 253. 25. Nov. 1881.)

Dehérain und **Maquenne**, Über die *Zersetzung des Wasserdampfes durch elektrische Effluvien*. Mit der Bezeichnung „*elektrische Effluvien*“ ist nicht immer ein einheitliches Phänomen gemeint, welches unter allen Umständen gleich ist; die Erscheinung besteht im Gegenteil aus einer Reihe von Effekten, welche von dem Funken und dem Feuerregen bis zur einfachen Phosphorescenz, ja selbst bis zu Entladungen gehen können, die von durchaus keiner Lichtwirkung begleitet sind. Diesen verschiedenen Effekten entsprechen mitunter auch verschiedene chemische Wirkungen; gewisse Effluvien bewirken z. B. weder die Zersetzung des Wasserdampfes, noch die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff, während andere wiederum beide Arten von Wirkungen hervorbringen. Die von den Vff. beschriebenen Versuche wurden entweder mit einer Spirale von 0,25 m Länge oder mit einer kleineren von 0,06 m Länge ausgeführt; in dem ersteren Falle betrug die Länge des direkten Funkens 25 mm im Mittel, im zweiten aber nur 4—5 mm. Drei Versuche wurden mit reinem Wasserdampf ausgeführt, indem man die Röhren zuvor völlig evakuierte und einige Tropfen Wasser hinein brachte. Es trat eine partielle Zersetzung in Wasserstoff und Sauerstoff ein, welche Gase nach der Extraktion aus den Röhren detonierten.

Bei andern Versuchen wurde das Auftreten von freiem Sauerstoff innerhalb der Röhre selbst sichtbar gemacht, indem man einige Tropfen Jodkaliumstärkelösung hinein brachte. Diese Wirkungen traten auch ein, wenn man innerhalb der Röhre keinen Funken wahrnehmen konnte. (C. r. **93**. 895—97. [28.] Nov. 1881.)

Dehérain und **Maquenne**, *Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Einflufs elektrischer Effluvien.* Diese Versuche, welche eine Fortsetzung der in der vorigen Abhandlung beschriebenen sind, zeigen, dafs hierbei der Feuchtigkeitszustand der Glasoberflächen, zwischen denen die elektrischen Entladungen von statten gehen, von bedeutendem Einflufs ist. Waren dieselben ganz trocken, so wurde durch das Effluvium niemals Detonation des eingeschlossenen Gasgemenges, sondern immer nur langsame Verbindung desselben bewirkt. In feuchten Apparaten aber ist es oft vorgekommen, dafs die Röhren sogleich beim Beginn des Versuches explodierten. Unter diesen Bedingungen vollzieht sich die Entladung in Form von Funken. (C. r. **93**. 965—966. [5.] Dez. 1881.)

Dehérain und **Maquenne**, *Zersetzung des Wassers durch elektrische Effluvien* bei Gegenwart von Stickstoff und organischen Körpern. Die Versuche ergaben, dafs hierbei eine direkte Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff zu Salpetersäure, sowie die Entstehung kohlenstoffhaltiger Verbindungen eintreten kann, und zwar kann dies unter allen Formen der Entladung geschehen. Diese Resultate sind demnach eine Ergänzung der von Berthelot gemachten Beobachtungen. (C. r. **93**. 1021—1023. [12.] Dez. 1881).

Edmund J. Mills und **C. W. Meanwell**, Über die *Einwirkung von Oxyden auf Salze.* Die Vff. beschreiben die Einwirkung der Kieselsäure auf alkalische Sulfate und der Thonerde auf Natriumsulfat. (Journ. Chem. Soc. **39**. 533—536. Nov. 1881.)

3. Anorganische Chemie.

E. J. Mills und **G. Donald**, Über die *Einwirkung von Oxyden auf Salze.* IV. Teil. *Kaliumchlorat* und *Eisenoxyd.* Die Vff. machen deutliche Angaben über die Darstellung der beiden Substanzen. Die Versuche bestanden darin, ein bekanntes Gewicht (5 g) des Chlorates mit wechselnden Mengen von Eisenoxyd auf etwa 195° ungefähr vier Stunden lang zu erhitzen. Der entwickelte Sauerstoff wurde als ein Mafs für die stattgehabte Reaktion betrachtet. Die Vff. schliefsen daraus, dafs dieser chemische Vorgang nichts Ungewöhnliches und Bemerkenswertes in seinem Verlaufe darbietet und analog ist der ersten Einwirkung von Eisenoxyd auf Kaliumcarbonat: Aus dem ersteren wird ein Oxyd des Kohlenstoffes, aus dem Chlorat ein Oxyd des Sauerstoffes (!) ausgeschieden. Man würde demnach hier nicht von einer katalytischen Einwirkung sprechen können. (Chem. N. **44**. 259. 25. [17.] Nov. 1881. London. Chem. Soc.)

G. Lunge, Über die *Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration.* Die Resultate des Vf's. sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Spez. Gewicht bei 15°	Grade Baumé	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1,671	58	flüssig bei —20°	—
1,691	59	—	—
1,712	60,05	—	—
1,727	60,75	—7,5°	—7,5°
1,732	61,0	—8,5	—8,5
1,749	61,8	—0,2	+4,5
1,767	62,65	+1,6	+6,5
1,790	63,75	+4,5	+8,0
1,807	64,45	—9,0 *	—6,0
1,822	65,15	flüssig bei —20°	—
1,842	66	—	—

* In diesem Falle schwankten die verschiedenen Beobachtungen des Gefrierpunktes stark, zwischen —12 und —6°.

(Ber. Chem. Ges. **14**. 2649—50. 12. [2.] Dez. 1881. Zürich.)

Spencer Umfreville Pickering, Über die *Konstanz der Hyposulfitlösungen.* Im Verlaufe einer gröfseren Untersuchung, bei welcher der Vf. längere Zeit hindurch titrierte Lösungen von unterschwefligsaurem Natron brauchte, erschien es wünschenswert, die Umstände zu bestimmen, unter welchen diese Lösung die gröfste Konstanz zeigte. Es

wurde daher sowohl das Natron, als auch das Kalisalz dieser Säure dargestellt und verschiedenen Umständen ausgesetzt, worauf man dann zu verschiedenen Zeiten den Gehalt der Lösung durch Titrieren prüfte. Diese Versuche nahmen mehr als ein Jahr in Anspruch und ergaben als Endresultat folgendes. Eine Lösung von Natriumhyposulfit verdient den Vorzug vor einer Kaliumhyposulfitlösung. Sie muſs in einem blauen oder besser einem schwarzen Glase aufbewahrt werden, da sie sich im Lichte etwas ändert; auch ist der Zutritt der Luft sorgfältig abzuhalten. Mit Vorteil kann man die Lösung mit einer kleinen Menge Kaliumhydrat versetzen, eine Beimengung von Ammoniumcarbonat aber wirkt nachteilig. Was die zu diesen maſsanalytischen Versuchen nötige Kaliumdichromatlösung betrifft, so wird dieselbe durch Beimengung organischer Substanzen rasch und verhälntismäſsig bedeutend geändert, es ist deshalb Sorge zu tragen, daſs das angewendete Wasser frei von organischen Substanzen sei. (Chem. N. **44**. 277—279. 9. Dez. 1881.)

O. Loew, Zur Frage über das *Vorkommen und die Bildungsweise des freien Fluors.* Bemerkung gegen Brauner (**81**. 675). (Ber. Chem. Ges. **14**. 2441—42. 28. Nov. [Sept.] 1881. München.)

Thos. M. Morgan, *Einwirkung der Oxyde des Stickstoffes auf Glas bei hoher Temperatur.* Um den Stickstoff in organischen Nitroverbindungen zu bestimmen, führte Vf. eine Reihe von Versuchen aus, bei denen er die Körper mit Sauerstoff und Quecksilber in geschlossenen Röhren erhitzte, erhielt aber in allen Fällen weniger Stickstoff, als die Theorie verlangt. Man erkannte, daſs die Ursache hiervon in einer angreifenden Wirkung der Stickstoffverbindungen auf das Glas liege, denn als man die Röhren mit etwas Wasser auswusch und dasselbe eindampfte, blieb ein Rückstand, welcher Alkalisalze enthielt, und zwar fanden sich darin Alkalinitrat und ein lösliches Quecksilbersalz, wenn die Röhre nur bis zu Dunkelrotglut erhitzt war; war aber die Erhitzung bis zur hellen Rotglut getrieben, so fand sich Nitrat und Nitrit, aber kein lösliches Quecksilbersalz. Um den Vorgang näher zu studieren, wurde eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase von 50 ccm im Innern sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Spur eines Verdampfungsrückstandes hinterlieſs. Dann brachte man Sauerstoff und Stickoxyd hinein, so daſs die Röhre mit roten Dämpfen gefüllt war, verschloſs sie und erhitzte sie auf Dunkelrotglühhitze 2 Stunden lang. Nach dem Abkühlen waren immer noch rote Dämpfe vorhanden und als man dann wiederum auswusch und das Waschwasser eindampfte, erhielt man einen Rückstand von 3,8 mg, der aus Nitraten und Nitriten bestand. Derselbe Versuch wurde noch zweimal in derselben Weise wiederholt; das zweite Mal blieb ein Rückstand von 4,4 und das dritte Mal von 2,2 mg. Eine andere Röhre gab 4,8 mg. Bei höherer Temperatur ist der Angriff stärker, als bei niedriger und hört unterhalb Rotglühhitze auf. Bei der Analyse von organischen Stickstoffverbindungen kann hierdurch ein gewisser Verlust veranlaſst werden. (Chem. N. **44**. 253. 25. Nov. 1881. Jersey, Victoria College.)

Beverley S. Burton, Über *Phosphoroxyjodid.* Der Vf. hat häufig in dem Retortenrückstande von der Darstellung des Äthyljodids goldgelbe Krystalle beobachtet, wodurch er zu einer näheren Untersuchung derselben veranlaſst wurde. Zu diesem Zwecke wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und von dem überschüssigen roten Phosphor abfiltriert. Das Filtrat wurde dann im Wasserbade eingedampft. Bei genügender Konzentration scheiden sich daraus beim Abkühlen körnige rote Krystalle ab, welche durch Abpressen zwischen Filtrierpapier und Umkrystallisieren von allem freien Jod befreit wurden. In einem Falle waren die Krystalle bedeutend gröſser und zeigten glänzende Flächen, doch konnte ihre Form nicht bestimmt werden. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Alle diese Lösungen sind farblos; wird aber eine mit der Lösung angefeuchtete Schale auf ein Wasserbad gesetzt, so wird letztere augenblicklich dunkelorange bis prachtvoll scharlach, doch verschwindet die Färbung sogleich wieder, wenn man sie einen Moment dem Wasserdampfe aussetzt. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einer dunkelrotbraunen krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt 140° beträgt. Durch stärkeres Erhitzen werden gelbe Dämpfe ausgetrieben, welche Stärkepapier bläuen. Diese Dämpfe kondensieren sich an einer kalten Oberfläche zu einem gelbroten krystallinischen Sublimat, welches sich in jeder Hinsicht wie der ursprüngliche Körper verhält und teilweise unzersetzt sublimiert. Behufs der Analyse wurde eine Lösung der Krystalle mit Silbernitrat versetzt, das ausgeschiedene Silberjodid abfiltriert und das überschüssige Silber aus der Lösung durch Salzsäure gefällt. Dem silberfreien Filtrate setzte man einen Überschuſs von Natriumcarbonat und Natriumnitrat hinzu und dampfte das Ganze zur Trockne ein, wobei der Rückstand zuletzt schmolz. Die Lösung dieser geschmolzenen Masse wurde zuletzt durch Magnesiamischung niedergeschlagen. Auf diese Weise ergab sich folgende Zusammensetzung als Mittel zweier Analysen 77,68 J, 9,68 P, 12,66 O, welches Resultat der Formel $J_4P_3O_8$ entspricht. Bei einer anderen Gelegenheit wurde ein ähnlicher Körper

als in dem Rückstande von der Darstellung der rauchenden Jodwasserstoffsäure erhalten, der nach gehöriger Reinheit die Formel J_2PO_2 ergab. Auch bei der Darstellung von Methyljodid wurde anscheinend derselbe Körper gewonnen, doch beim Versuche der Reinigung in der beschriebenen Weise hinterblieb nur ein brauner Rückstand, welcher nicht in krystallinischem Zustande gewonnen werden konnte. Der Vf. versuchte weiter eine direkte Darstellung der Verbindung durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas (aus Jodphosphonium) auf eine Lösung von Jod und Jodwasserstoffsäure, aber ohne Erfolg. (Amer. Chem. Journ.; Chem. N. **44**. 268. 2. Dez. 1881.)

Eug. Bamberger und **Jul. Philipp**, Über *Verbindungen von Arsen und Jod. Arsendijodid*, AsJ_2. Diese Verbindung erhält man durch Erhitzen einer Schwefelkohlenstofflösung von Arsentrijodid mit gepulvertem Arsen auf 150°, oder leichter auf trocknem Wege, indem man ein gepulvertes Gemenge von 1 Tl. Arsen und 2 Tln. Jod längere Zeit (7—8 Stunden) im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 230° schmilzt und das erkaltete Rohr noch einmal in senkrechter Stellung auf 150° erhitzt. Bei der letzten Operation sammelt sich überschüssiges Arsen, welches vorher durch die ganze Masse verteilt war, am Boden an. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2643—48. 12. Dez. [29. Nov.] 1881. Berlin.)

Jos. Parsons Cooke, Über den *Siedepunkt des Antimonjodids*. Mit Hilfe eines Luftthermometers, dessen Abbildung wir auf der nächsten Figurentafel geben werden, hat der Vf. den Siedepunkt 400,4° bei 758,1 mm, 400,9° bei 758,4 mm und 400,9° bei 759,3 mm gefunden, wonach man den Siedepunkt bei normalem Luftdrucke als 401° annehmen kann. (Chem. N. **44**. 256. 25. Nov. 1881. Amer. Acad. of Arts and Sc., Harvard College.)

H. W. Bakhuis Roozeboom, Über *Ammoniumtribromid*. Diese Verbindung wurde in Form großer säulenförmiger Krystalle von der Farbe des Dichromates erhalten, indem man zu einer gesättigten Lösung von Bromammonium die theoretische Menge Brom hinzusetzt und die Mischung über Schwefelsäure stehen läßt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2398 bis 2400. 14. Nov. [24. Okt.] 1881. Leiden.)

Eugène Varenne und **Pauleau**, Über die *Löslichkeit von Barium- und Strontiumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure*. Es war die Absicht der Vff., zu bestimmen, ob der Löslichkeitskoëffizient des Barium- und Strontiumsulfates konstant ist, oder ob er in gewisser Weise von der Konzentration und der Masse der Lösungen abhängt. Sie benutzten hierzu zuerst genau titrierte Lösungen von Bariumchlorid und Bariumnitrat. Die erste Lösung enthielt 5,0235 g Chlorid, die zweite 5,175 g Nitrat im Liter. Die angewendete Schwefelsäure enthielt 91 p. c. H_2SO_4. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, indem man bei der ersten Salzsäure so lange zu der Schwefelsäure hinzufügte, bis der entstandene Niederschlag wieder verschwand, und bei der zweiten umgekehrt zur Schwefelsäure so lange Salzlösung zusetzte, bis eine bleibende Trübung auftrat. Die Resultate beider Reihen waren übereinstimmend. Auf diese Weise wurde konstatiert, daß, wie groß auch die Masse der Salzlösung sein mag, der Löslichkeitskoëffizient für beide Salze konstant ist. In der That wurden 2, 3, 4, 5, 10 und 20 mal größere Säuremengen gebraucht, wenn man die 2-, 3-, 4-, 5-, 10- und 20fache Menge der Salzlösungen anwendete. Hierbei wurden für 1 g Sulfat, aus Nitrat gefällt, 1519 g, und für 1 g Sulfat, aus Chlorid gefällt, 3153 g Schwefelsäure gebraucht. Man sieht, daß die Natur der abgeschiedenen Säure hierbei von Einfluß ist. Auch die Löslichkeit des Strontiumsulfates ist in dem angegebenen Sinne konstant; es wurden für 1 g Sulfat 1256 g Säure gebraucht, wenn das Salz aus Strontiumchlorid gefällt war. Hiernach verhalten sich die Löslichkeitskoëffizienten des Barium- und Strontiumsulfates nahezu wie die Äquivalente der Basen. (C. r. **93**. 1016—17. [12.*] Dez. 1881.)

Oliver W. Huntington, Über das *Atomgewicht des Cadmiums*. Unter Annahme von Ag = 108, Br = 80 ergab sich als Endresultat zahlreicher Versuche für das Cadmium das Atomgewicht 112,31. (Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sc.; Chem. N. **44**. 268—70. 2. Dez. 1881. Harvard College.)

4. Organische Chemie.

E. F. Herroun, Über *Synthese des Harnstoffes aus Benzol, Ammoniak und Luft* bei Gegenwart von erhitztem Platin. Versuche mit einem zur hellen Rotglut erhitzten Bausch von Platindraht ergaben die Beobachtung, daß, wenn man diesen direkt in eine Flasche brachte, welche eine geringe Menge Benzol und Ammoniakflüssigkeit enthielt, die Wände der Flasche sich bald mit einem weißen Niederschlage bedeckten; da aber die hierbei erhaltene Menge zu gering war, um zu einer Analyse zu dienen, so wurde der Versuch in folgender Weise wiederholt.

Durch zwei Waschflaschen, von denen eine Ammoniak, die andere Benzol enthielt, wurde ein Luftstrom gesaugt und dieser dann durch eine Glasröhre geleitet, in welcher sich ein spiralförmig gewundener und durch eine untergesetzte BUNSEN'sche Lampe zur

hellen Rotglut erhitzter Platindraht befand; aus diesem Rohre tritt dann der Gasstrom durch einen Kaliapparat, welcher mit Wasser gefüllt war. Die Analyse des Wassers ergab einen Gehalt an Ammoniumcarbonat, -nitrit und -nitrat. Aber es wurde dabei auch eine feste krystallinische Substanz beobachtet, welche sich in der Röhre, die den Platindraht enthielt, nicht weit von der erhitzten Stelle abgesetzt hatte. Die qualitative Prüfung dieser Substanz zeigte das Verhalten des Ammoniumcyanates; mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, entwickelte sie Cyansäure, welche durch den Geruch erkannt werden konnte; ihre Lösung gab mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure löslich war und durch Salzsäure in Silberchlorid unter Entwickelung von Cyansäure umgewandelt wurde. Nach dem Kochen in der wässerigen Lösung und Eindampfen auf ein geringes Volum erhielt man auf Zusatz von starker Salpetersäure einen krystallinischen, in Kali löslichen und Ammoniak entwickelnden Niederschlag, welcher mit dem Verhalten des Harnstoffes übereinstimmte.

Reichlichere Mengen dieses Reaktionsproduktes erhielt Vf. unter Anwendung eines besonders konstruierten Apparates. An eine Glaskugel waren an vier Punkten, welche die Endpunkte zweier sich rechtwinkelig schneidenden Durchmesser bildeten, vier Glasröhren angeschmolzen. I stand in Verbindung mit einer Chlorcalciumtrockenröhre, die Röhren II und III je mit zwei Waschflaschen, von denen die eine mit starker Ammoniakflüssigkeit, die andere mit Benzol beschickt war, die Röhre IV endlich mündete in eine mit Wasser gefüllte Waschflasche. Durch Saugen an dem Ausströmungsrohre der letzteren konnte sowohl trockne Luft, als auch Luft mit Benzol- und Ammoniakdämpfen eingesogen werden, je nachdem man die Quetschhähne, welche die Zuleitungsröhren zu I, II, III schlossen, öffnete. In die an die Kugel angeschmolzenen Glasröhren II und III waren je eine Platinspirale eingeschoben, welche man durch Untersetzen zweier Lampen erhitzen konnte. Sobald man nun den mit der Wasser enthaltenden Waschflasche IV verbundenen Aspirator in Thätigkeit setzte, bildeten sich sogleich verhältnismäfsig reichliche Mengen Harnstoff, welche sich in der mittleren Kugel absetzten. (Die Abbildung des Apparates siehe auf der nächsten Figurentafel.) Die gröfste Ausbeute wurde erhalten, wenn man einen langsamen Luftstrom durch die mit Ammoniak und Benzol gefüllten Waschflaschen leitete, weil bei Gegenwart von zu viel Luft das Benzol bei der Berührung mit dem Platindrahte fast ganz zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen scheint. Der Harnstoff, den man aus der Kugel sammelt, ist indes nicht ganz rein, sondern mit Ammoniumcarbonat und -sulfat (herrührend von dem in dem Benzol enthaltenen Schwefelkohlenstoff) gemischt, sowie auch mit organischen Verunreinigungen harziger Natur, deren Gegenwart merkwürdiger Weise die Fällung des Harnstoffes durch Oxalsäure verhindert. Diese Verunreinigung ist in Äther löslich. Um den Harnstoff zu reinigen, wurde seine Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, filtriert, das alkoholische Filtrat auf eine geringe Menge eingedampft und dann durch überschüssigen Äther der Harnstoff ausgefällt. Soll das Produkt für die Analyse völlig rein erhalten werden, so ist es nötig, diesen Prozefs mehrmals zu wiederholen oder den Harnstoff mehrmals aus Alkohol umzukrystallisieren. Sowohl die Analyse, als auch das chemische Verhalten erwiesen die völlige Identität des Produktes mit Harnstoff.

Um zu sehen, ob vielleicht andere Substanzen noch eine gröfsere Ausbeute an Harnstoff geben, als der erhitzte Platindraht, führte Vf. Versuche unter Anwendung von Platinschwamm, sowie von platinierter Holzkohle aus, aber mit ungünstigem Erfolge. Im ersteren Falle bildete sich eine gröfsere Menge von Ammoniumcarbonat. Als man ferner statt des Benzols ölbildendes Gas anwendete, erhielt man grofse Mengen von Ammoniumcarbonat, jedoch keinen Harnstoff; aber unter Anwendung von Acetylen trat ebenfalls eine reichliche Harnstoffbildung ein. (Journ. Chem. Soc. **39**. 471—74. Okt. 1881.)

Oscar Jacobsen, Über den *Verlauf der Methylierung des Benzols mittels Methylchlorid und Aluminiumchlorid*. Nach Ador und Rilliet (**78**. und **79**) werden durch Methylierung aus Toluol erhalten: m-Xylol mit etwa 5 p. c. p-Xylol, aber ohne o-Xylol, ferner Mesitylen und Pseudocumol, aber nicht das unbekannte dritte Trimethylbenzol, endlich Durol neben einem anscheinend mit dem Isodurol identischen flüssigen Tetramethylbenzol. Da Vf. bei einer Untersuchung der durch jene Synthese aus Toluol gewonnenen Xylole zu wesentlich anderen Resultaten geführt wurde, so sah er sich veranlafst, die Untersuchung auch auf die übrigen Benzolkohlenwasserstoffe in der Weise auszudehnen, dafs er diese einzeln der Behandlung mit Aluminiumchlorid und Methylchlorid unterwarf, um namentlich die Konstitution der daraus entstandenen nächst höheren Homologen zu bestimmen und so zu einem Gesamtbilde von dem Verlaufe der Methylierung des Benzols zu gelangen. Es wurden demnach methyliert: das Toluol, m-Xylol, p-Xylol, o-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Durol und Isodurol, und nach den Ergebnissen der Untersuchung läfst sich jener Verlauf der Methylierung des Benzols mit Hervorhebung der Hauptprodukte durch das folgende Schema ausdrücken.

o-Xylol
Toluol — p-Xylol — Pseudocumol. Durol
m-Xylol (mit Isomeren?) Penta- u. Hexamethylbenzol.
Mesitylen. Isodurol

(Ber. Chem. Ges. **14**. 2624—30. 12. Dez. [22. Nov.] 1881. Rostock.)

E. H. Rennie, Über die *Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Der Chlorkohlensäureäthyläther wird in Berührung mit Chloraluminium bei gewöhnlicher Temperatur heftig in Kohlensäure und Monochloräthan zersetzt; ist Benzol zugegen, so verbindet sich das letztere damit unter Entstehung von *Äthylbenzol.* Wendet man statt Chlorkohlensäureäthyläther den Chloressigsäureäthyläther an, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion und auch beim Erwärmen wird kein Äthylphenylacetat gebildet. (Chem. N. **44**. 283. 9. [1.] Dez. 1881. London, Chem. Soc.)

O. Wallach und **L. Kiepenheuer,** Über die *Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol.* Das letztere, welches durch gelinde Erwärmung des ersteren mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht, ist, wie die Versuche ergeben haben, mit dem bekannten Oxyazobenzol identisch. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2617—19. 12. Dez. [21. Nov.] 1881.)

James H. Stebbins jun., Über die *Verbindung von Diazokörpern mit der Alphathymolsulfosäure.* Folgende Verbindungen wurden vom Vf. dargestellt und untersucht: *Azobenzolalphathymolsulfosäure,* $C_6H_5-N=N-C_6H(CH_3)(C_3H_7)(HSO_3)OH$, erhalten durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Alphathymolsulfosäure; p-Azotoluolalphathymolsulfosäure, $C_6H_4(CH_3)^4-N^1=N-\alpha C_6H(CH_3)(C_3H_7)(HSO_3)OH$, erhalten durch Einwirkung von p-Diazotoluolchlorid auf eine alkalische Lösung von Thymolsulfosäure. Azoxylolalphathymolsulfosäure, $C_6H_3(CH_3)_2-N=N-\alpha C_6H(CH_3)(C_3H_7)(HSO_3)OH$, erhalten durch Einwirkung von Diazoxylolchlorid auf eine alkalische Lösung von Alphathymolsulfosäure. (Chem. N. **44**. 271. 2. Dez. [4. Nov.] 1881. Amer. Chem. Soc.)

James H. Stebbins jun., Über *einige neue Salze der Alphathymolsulfosäure.* Der Vf. beschreibt das Calcium-, Ammonium- und Natriumsalz, sowie die freie Säure selbst, welche durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Das Calciumsalz gewährt einen schönen Anblick im polymerisierten Lichte. (Chem. N. **44**. 271. 2. Dez. [4. Nov.] 1881. Amer. Chem. Soc.)

E. H. Rennie, Über *Benzylphenol und seine Derivate.* Zweck dieser Untersuchung war, die zuerst von Paternò und Fileti (1875) beschriebene Verbindung genauer zu untersuchen und womöglich einige Derivate davon darzustellen. Der Körper wurde durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Zink erhalten. Durch Anwendung eines geringen Überschusses von Schwefelsäure entstand eine Monosulfonsäure, deren Ammonium- und Bariumsalz dargestellt wurde. Beide sind krystallinisch und schwer löslich in Wasser; das Dibariumsalz ist ebenfalls unlöslich. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (1 : 1) auf Kaliumbenzylphenolsulfonat erhielt man ein feinpulveriges krystallinisches Salz, welches jedenfalls das Mononitrobenzylphenolsulfonat, $C_7H_7, C_6H_2(OH)(NO_2)SO_3K$, ist; daraus wurde ein orangerotes Dikaliumsalz erhalten. Durch Einwirkung von Brom auf Kaliumbenzylphenolsulfonat entstand das weiße Salz: $C_7H_7, C_6H_2(OH)BrSO_3K$, und durch Einwirkung von starker Salpetersäure ein Trinitroderivat, welches ein orangerotes Kaliumsalz bildet. Der Vf. erklärt das Benzylphenol für eine Paraverbindung; er versuchte dies durch Oxydation des Methyläthers des Phenols mit Chromsäuremischung zu beweisen, erhielt aber nur Benzoësäure. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde weder Benzoësäure, noch Anissäure, sondern eine weiße krystallinische Substanz gebildet, welche in Alkohol löslich ist und bei 60° schmilzt. (Chem. N. **44**. 283. 9. [1.] Dez. 1881. London, Chem. Soc.)

E. Sarauw, Über *Dibromhydrochinon.* Prioritätsreklamation gegen Benedict (**81**. 725). (Ber. Chem. Ges. **14**. 2539—40. 28. [15.] Nov. 1881.)

Th. Weyl und **A. Goth,** Über die *Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Phloroglucin in alkalischer Lösung.* II. Mitteilung. Nachdem die früheren Versuche (**81**. 107) für Kalilauge ergeben haben, daß die Menge Sauerstoff, welche unter gewissen Verhältnissen von einer bestimmten Menge Pyrogallol in Kalilauge gebunden wird, von der Alkalescenz der Lösung abhängig ist, so zwar, daß 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge von 1,050 spez. Gewicht fast allen durchgeleiteten Sauerstoff banden, während eine gleiche Menge Pyrogallol in Kalilauge von niedrigerem oder höherem spez. Gewichte weniger Sauerstoff zurückhielten, wurden von den Vff'n. noch zwei andere Versuchsreihen, die eine mit Natronlauge, die andere mit Natriumcarbonat ausgeführt. Aus dem ersten Versuche ergab sich, daß sich eine Lösung von 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von

1,030 spez. Gewicht am meisten empfiehlt, und aus dem letzten ging hervor, dafs Pyrogallol den Sauerstoff in schwachen Sodalösungen besser als in starken bindet. Die Absorption scheint für die gewählten Versuchsbedingungen ihr Maximum zu haben, wenn 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1,030 spez. Gewicht gelöst werden.

Ähnliche Versuche mit Phloroglucin zeigten, dafs dasselbe in gleicher Weise wie das Pyrogallol den Sauerstoff zu binden vermag, doch scheint seine sauerstoffbindende Kraft schwächer, als die des letzteren zu sein. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2659—74. 12. Dez. [28. Juli.] 1881. Erlangen.)

Richard Meyer, Notiz über *Darstellung und Eigenschaften des Benzylalkohols.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2394—96. 14. Nov. [25. Okt.] 1881. Chur.)

Willgerodt, Über die *Einwirkung einatomiger Alkohole und Kaliumhydroxyd auf p-Nitrochlorbenzol: Darstellung der entsprechenden p-Nitrophenoläther.* 1. Behandlung des p-Nitrochlorbenzols mit Methylalkohol und festem Kaliumhydroxyd: Darstellung des p-Nitroanisols, $C_6H_4(NO_2)OCH_3$. 2. Behandlung des p-Nitrochlorbenzols mit Äthylalkohol und Kaliumhydroxyd: Darstellung des p-Nitrophenetols und des Dichlorazobenzols. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2632—38. 12. Dez. [27. Nov.] 1881. Freiburg i. B.)

Ad. Claus, *Das Produkt der Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin in höherer Temperatur: Resorcin-Oxaleïn.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2563—70. 28. [14.] Nov. 1881. Freiburg i. B.)

Georg Fraude, Über *Resorcintetreïn und Resorcincitreïn.* Der Vf. bespricht seine Versuche über Einwirkung der Weinsäure und Citronensäure auf Resorcin, welche zum Teil mit den von Wittenberg (**81.** 629) zusammenfallen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2558 bis 2559. 28. [12.] Nov. 1881. Manheim, Chem. Fabrik, Lindenhof.)

L. Claisen, *Einwirkung von Aceton auf Furfurol und auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Alkalilauge.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2461—71. 28. [1.] Nov. 1881. Bonn.)

L. Claisen und **A. Claparède,** *Kondensationen von Ketonen mit Aldehyden.* 1. Kondensation von Aceton und Benzaldehyd: Dibenzylidenaceton, Monobenzylidenaceton (Zimtsäuremethylketon), $C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3$. 2. Kondensation von Acetophenon und Benzaldehyd: Benzylidenacetophenon (Zimtsäurephenylketon), $C_6H_5.CH=CH—CO—C_6H_5$. 3. Aceton und andere Aldehyde (Chloral, Salicylaldehyd, Furfurol). (Ber. Chem. Ges. **14.** 2460—68. 28. [1.] Nov. 1881. Bonn.)

Rich. Meyer und **Heinr. Boner,** *Hydroxylierung durch direkte Oxydation.* (Vergl. **80.** 52 und 680.) α-Isocymolsulfosäure (aus Harzöl-m-Isocymol) wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in m-Oxypropylsulfobenzoësäure, $C_6H_3.SO_3.COOH.C_3H_6OH$, umgewandelt, dagegen gelang es nicht, die Methylmandelsäure, $C_6H_5.CH(OCH_3).COOH$, und die Phenylmandelsäure, $C_6H_5.CH(OC_6H_5).COOH$, in die entsprechende Oxysäure überzuführen, indem in beiden Fällen nur Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5.CO.COOH$, erhalten wurde. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2391—94. 14. Nov. [25. Okt.] 1881. Chur.)

L. Claisen, Über das *Benzoylbromid.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2473—76. 28. [1.] Nov. 1881. Bonn.)

Oscar Jacobsen, Über die *Metatoluylsäure und ihre Derivate.* Brommetatoluylsäuren, Nitrometatoluylsäuren, Amidometatoluylsäuren, Sulfometatoluylsäuren. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2347—57. 14. Nov. [22. Okt.] 1881.)

S. Gabriel, *Darstellung der p-Nitrophenylessigsäure:* Umwandlung von Cyanbenzyl durch rauchende Salpetersäure in Nitrobenzylcyanid und Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2341—42. 14. Nov. [24. Okt.] 1881. Berlin.)

Oscar Jacobsen, *Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren.* IV. Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2357—59. 14. Nov. [22. Okt.] 1881.)

Otto Fischer, Über *Kondensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.* Nachträgliches über *Bittermandelölgrün.* Das Oxalat des Teträthyldiamidotriphenylcarbinols. Einwirkung von Salicylaldehyd auf Dimethylanilin, von p-Oxybenzaldehyd auf Dimethylanilin. Über p-Nitrobittermandelölgrün, p-Nitrobenzaldehyd und Einwirkung desselben auf Dimethylanilin. Tetramethylparaleukanilin. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2520—29. 28. [10.] Nov. 1881. München.)

V. Merz und **W. Weith,** Über die *Darstellung von Aminen aus Phenolen und Alkoholen.* Versuche über die Einwirkung von β-Naphtol auf Ammoniumacetat ausgeführt von **A. Calm,** auf wasserhaltiges Chlorcalcium-Ammoniak ausgeführt von **G. Benz,** auf Chlorcalciumanilin und Chlorcalcium-p-Toluidin ausgeführt von **E. Friedländer;** über die Einwirkung von β-Dinaphtol auf Chlorzink-Anilin ausgeführt von **Walder.** von Phenol auf Chlorzink-p-Toluidin und von p-Kresol auf Chlorzinkanilin von **C. Buch,** von Resorcin und Amylalkohol auf Chlorcalciumanilin ausgeführt von **A. Calm.** (Ber. Chem. Ges. **14.** 2343—47. 14. Nov. [Aug.] 1881. Zürich.)

A. Claus, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2365—75. 14. Nov. [24. Okt.) 1881. Freiburg i. B.)

O. Wallach, *Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung von Ad. Claus.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2611—16. 12. Dez. [21. Nov.] 1881.)

S. M. Losanitsch, *Einwirkung von Phenylsenföl auf Nitranilin.* Nur das m-Nitranilin giebt damit Nitrodiphenylthiocarbamid, $CS<{NH.C_6H_4NO_2 \atop NH.C_6H_5}$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2365. 14. Nov. [24. Okt.] 1881. Belgrad.)

Siegfried Ruhemann, *Derivate des m-Phenylendiamins und o-p-Toluylendiamins.* Dibenzoyl-m-Phenylendiamin, Nitrodibenzoyl-m-Phenylendiamin, β-Dinaphtyl-m-Phenylendiamin, Chrysoidinsulfosäure, Triamidotoluol, Bromtoluylendiamin. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2651—59. 12. [1.] Dez. 1881. Berlin.)

Eug. Lellmann, *Eine neue Bildungsweise von Methenyldiphenylamidin.* Einwirkung von Formanilid auf Chlorameisensäureäther, Auflösen des Produktes in verdünntem Alkohol und Versetzen desselben mit Natronlauge. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2512—13. 28. [8.] Nov. 1881. Göttingen.)

A. Sarauw, *Einwirkung von Phosgen auf Diazoamidokörper.* Vf. beschreibt die Einwirkung von Phosgen auf Diazobenzolanilid (Diazoamidobenzol) und auf Diazobenzolparatoluidid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2442—48. 28. Nov. [31. Okt.] 1881. Zürich.)

Eug. Bamberger, Über *Verbindungen von Phenylsenföl mit Säureamiden.* Wenn man Phenylsenföl einige Stunden lang mit Alkohol und Säureamiden am Rückflußkühler kocht, so erhält man Verbindungen, welche durch ungewöhnlich schöne Krystallformen ausgezeichnet sind; sie haben nicht die Zusammensetzung der erwarteten säureradikalhaltigen Sulfoharnstoffe. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2651. 12. [2.[Dez. 1881. Berlin.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Fremy und **Urbain,** *Chemische Untersuchung der Pflanzengewebe.* Die Vff. haben Stamm, Wurzel, Blätter, Früchte und Samen analysiert und darin die näheren Gewebsbestandteile (Cellulose, Paracellulose, Vasculose, Cutose etc.) bestimmt. (C. r. **93.** 926 bis 931. [5.*] Dez. 1881.)

E. J. Mills und **J. Pettigrew,** Über das *Malzen der Gerste.* Die Vff. haben mit Sorgfalt die Einwirkung von destilliertem Wasser und von Wasser, welches gewisse Mengen Kalksulfat und Kalkcarbonat enthielt, auf Gerste studiert. Die Temperatur variierte zwischen 4—11°. Das allgemeine Resultat bestand darin, daſs Wasser, in welcher Gerste gekeimt hatte, wenigstens zwei Eiweiſskörper gelöst enthielt, von denen der eine durch Metaphosphat in der Kälte, der andere aber nur beim Sieden gefällt wird. Die Phosphatlösung wurde in der Weise bereitet, daſs man Natriummetaphosphat mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser übergoſs, von Zeit zu Zeit schüttelte und die klare Lösung von dem ungelösten Salze abgoſs. Der erste dieser Eiweiſskörper wird durch Gipslösung fast ganz und durch Kalklösung nicht vollständig in dem Gerstenkorne zurückgehalten. Im allgemeinen halten die Kalklösungen die stickstoffhaltigen Substanzen in dem Korne zurück, erhöhen aber die Gesamtmenge der extrahierten Stoffe. Für die Praxis des Malzens empfehlen die Vff. ein Wasser, welches ungefähr 0,1 p. c. Gips und eine geringe Menge Calciumnitrat enthält. Hat man weiches Wasser, so darf man gerade nur so viel und nicht mehr davon nehmen, als zum Sättigen der Körner ausreichend ist. (Chem. N. **44.** 258. 25. [17.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

E. W. Prevost, *Wachstum der Pflanzen in durch Regen abgeschwemmtem Boden.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 475—485. Okt. 1881; C.-Bl. 1881. 484.)

O. Loew und **Th. Bokorny,** Über die *Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas.* Vergl. **81.** 557 und 571. Weitere Erörterung des Gegenstandes nach den von Reinke (**81.** 746) erhobenen Einwendungen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2508—12. 28. [1.] Nov. 1881. München.)

H. Tappeiner, Über die *Bildungsstätten des Phenols, Indols und Skatols im Darmkanale der Pflanzenfresser.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2382—84. 14. Nov. [27. Okt.] 1881.)

H. Tappeiner, *Die Darmgase der Pflanzenfresser.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2375 bis 2381. 24. Nov. [27. Okt.] 1881.)

C. Binz und **H. Schulz,** Zur *chemischen Theorie der Arsenwirkungen.* Gegenüber den Einwänden von Filehne und Dogiel beharren die Vff. bei der von ihnen früher (**80.** 39) ausgesprochenen Ansicht und unterstützen dieselbe durch neue Versuche. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2400—3. 14. Nov. [31. Okt.] 1881. Bonn.)

W. Prentiss, *Änderung der Haarfarbe durch Pilocarpin.* 12 Tage nach Beginn einer sehr energisch wirksamen subcutanen Pilocarpinkur wurde bemerkt, daſs das Haar der lichtblonden, hellblauäugigen 25 jährigen Patientin eine dunklere Farbe annahm. Von da an ging die Verfärbung rasch vorwärts. Am 26. Tage waren die Haare bereits dunkelbraun und 4 Monate später, nachdem das Pilocarpin inzwischen bereits seit 9 Wochen

ausgesetzt war, kohlschwarz. Die mikroskopische Untersuchung (Dr. Bessel's) liefs eine vollständige normale Beschaffenheit der gedunkelten Haare erkennen. Dieselben unterscheiden sich von den helleren durch ihre Zunahme an Pigment und gröfsere Dicke. In Übereinstimmung mit dem Haupthaare waren die Haare am übrigen Körper gleichfalls aber nicht in so hohem Grade, dunkler geworden. Auch die Farbe der Augen hatte sich in ein dunkleres Blau umgewandelt. (Med. C.-Bl. **19.** 1881. 768.)

P. Brouardel und **L'Hôte,** *Vergiftung durch Kaliumchlorat.* Die Verabreichung dieses Medikamentes, selbst in geringen Dosen, kann doch, wenn sich die Gaben häufig wiederholen, sehr gefährlich werden und selbst den Tod herbeiführen. Die Veränderungen, welche man in den Leichnamen vergifteter Personen und Tiere gefunden hat, sind folgende: Das Blut gerinnt nicht, ist dunkelbraun, dick und klebrig. Die Blutkörperchen scheinen unverändert. Die braune Farbe rührt von der Bildung von Methämoglobin her. Die Milz ist angeschwollen, chokoladenbraun, das Parenchym der Nieren ist intakt, aber die Kanäle sind durch cylindrische Pigmentmassen verstopft. Zur Auffindung des Salzes in den Eingeweiden eines damit vergifteten Kindes wurden 349 g desselben mit Wasser sorgfältig extrahiert und die filtrierte Flüssigkeit auf einen Dialysator gebracht. Nach 48 Stunden dampfte man die dialysierte Flüssigkeit im Vakuum mittels der Filterpumpe ein. Die konzentrierte Flüssigkeit wurde dann in zwei gleiche Teile geteilt. Den einen benutzte man, um ihn mit den für die Chlorate charakteristischen Reagentien zu prüfen, der andere wurde weiter behandelt zur Bestimmung des Kaliumchlorates. Zur Prüfung der ersten Hälfte bediente man sich der von Fresenius angegebenen, sehr empfindlichen Reaktion. Eine Flüssigkeit, welche eine ganz geringe Menge eines Chlorates enthält, wird, nachdem sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und mit wenig Indigschwefelsäure blau gefärbt ist, durch Zusatz von schwefliger Säure entfärbt. Die Prüfung dieser Methode ergab, dafs sich noch $^1/_{10000}$ Chlorat nachweisen läfst. In der That zeigte die verdächtige Flüssigkeit genau dieses Verhalten. Eine andere, ebenfalls sehr empfindliche Reaktion besteht darin, einen Strom von Schwefligsäuregas in die Chloratlösung, welche man zuvor mit essigsaurem Silber versetzt hat, einzuleiten. Es entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, der sich im Lichte bräunt und in Ammoniak löslich ist. Auch hier wurde durch besondere Versuche eine Empfindlichkeit von $^1/_{10000}$ konstatiert. Die zu prüfende verdächtige Flüssigkeit wurde zunächst zur Entfernung der Chloride mit überschüssigem essigsauren Silber versetzt und filtriert, worauf man in das Filtrat schweflige Säure einleitete. Es bildete sich ein Niederschlag von Silberchlorid. Beide Reaktionen zusammengenommen lassen auf die Gegenwart von Chlorat in der zu untersuchenden Flüssigkeit schliefsen. Zur gröfseren Sicherheit haben die Vff. einen vergleichenden Versuch mit einer anderen Flüssigkeit, die aus nicht vergifteten Organen in der gleichen Weise bereitet war, angestellt, welcher jedoch ein vollkommen negatives Resultat ergab. Behufs der quantitativen Bestimmung wurde die oben erwähnte zweite Hälfte der Lösung benutzt. Man entfernte zunächst die Chloride durch überschüssiges Silberacetat und leitete hiernach schweflige Säure in das Filtrat; aus der Menge des erhaltenen Chlorsilbers berechnet sich die Chlorsäure. Um das Chlor zu bestimmen, behandelte man eine abgemessene Menge der verdächtigen Lösung mit überschüssigem Barytwasser zur Abscheidung der Phosphorsäure und Schwefelsäure und sättigte das Filtrat durch Kohlensäure zur Beseitigung des überschüssigen Baryts. Das Filtrat wurde zuerst, um die Kohlensäure zu verjagen, zum Sieden erhitzt, dann filtriert, mit Salzsäure gesättigt und im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand der Chloride wurde zur Dunkelrotglut erhitzt, mit einer geringen Menge Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Die Menge des auf diese Weise gefundenen Kali war gröfser als die zur Sättigung der Chlorsäure nötige, was leicht erklärlich ist, da der Organismus ja überdies noch Kalisalz enthält. Indem man die erhaltenen analytischen Resultate auf die untersuchte Menge von 349 g organische Substanz bezog, ergab sich ein Gehalt an Kaliumchlorat von 0,310 g. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 563—67. Dez. 1881.)

8. Technische Chemie.

Carl Glenck, Über die *Verwendung der Rhodanverbindungen beim Zeugdrucke.* Das Rhodankalium und Rhodanammonium besitzen die Eigenschaft, die Fixation des Anilinschwarz auf Baumwolle zu verhindern, weshalb sie sich vorzüglich als Reservemittel eignen, und zwar nicht nur beim Anilinschwarzdrucke auf ungefärbte Stoffe, sondern auch auf Rot, Grün, Blau, Violett und Braun (Cachou), welche Farben die Wirkung der Rhodanverbindungen nicht beeinträchtigen. (Pol. J. **241.** 399. Anf. Sept. 1881.)

A. Rosenstiehl, Über das *Toluolrot und Xylolrot von Coupier.* Das α-m-Xylidin kann das p-Toluidin bei der Bildung der Rosaniline ersetzen. Es giebt mit Anilin gemengt ein Rosanilin mit 20 Atomen Kohlenstoff, welches identisch mit dem gewöhnlichen

Rosanilin zu sein scheint. Mit Pseudotoluidin gemengt, erzeugt es das Rot, welches schon seit längerer Zeit durch den Buchstaben β bezeichnet ist. Das Pseudotoluidin hält ein wenig Xylidin energisch zurück, von welchem sehr geringe Spuren ausreichen, um den roten Farbstoff zu bilden. Unter Berücksichtigung der früher angewendeten Substanzen hat Vf. bis jetzt fünf Rosaniline erzeugt, von denen zwei wahrscheinlich identisch sind. (Bull. Par. **36**. 129. 20. Aug. [8.* Juli.] 1881. Paris, Soc. Chim.)

Edwin Johanson, *Untersuchungen über festes Petroleum.* Nach des Vf's. Versuchen läfst sich das Petroleum durch Auflösung von Thonerdeseife in eine gallertartige Masse verwandeln, wozu schon $1^1/_2$—3 p. c. der Seife genügen. Es scheidet sich dabei eine verhältnismäfsig geringe Menge flüssiger, nicht fest werdender Produkte ab, die Vf. für die leichter siedenden Produkte des Erdöles hält, ohne diese Ansicht bis jetzt auf Versuche stützen zu können. Die Hoffnungen, die in verschiedenen Fachjournalen an diese Erfindung geknüpft worden sind, haben indessen wenig Aussicht auf Erfüllung. So dürfte es sich namentlich nicht realisieren lassen, ein in dieser Weise behandeltes Petroleum in gewöhnlichen, nicht wasserdichten Fässern oder wohl gar in Säcken zu versenden, da es fortwährend flüssige Masse abgiebt. Auch die Wiederherstellung des zum Brennen geeigneten flüssigen Petroleums hat ihre Übelstände. Zwar genügt ein geringer Zusatz von Säure (Essig), um die Masse flüssig zu machen, doch ist die so erhaltene Mischung schwerlich zum Brennen in Lampen geeignet, kann also nicht den Konsumenten überlassen werden. Sollte man diesen Übelständen entgegentreten, so müfsten die Produzenten selbst die Zersetzung vornehmen und eine Rektifikation des Petroleums folgen lassen. Diese hätte unter Zusatz von Wasser stattzufinden, um ein Überdestillieren oder Mitgerissenwerden freier Säure zu verhüten. Alles dies sind mühevolle, gefahrvolle, kostspielige und zeitraubende Arbeiten und denjenigen, welche bei der Petroleumgewinnung bisher angewendet zu werden pflegen, entschieden nicht vorzuziehen. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20**. 831—34. 22. Nov. 1881.)

Ferd. Fischer, Über *die Ausnutzung der Brennstoffe in Dampfkesselfeuerungen.* (Pol. J. **242**. 40—44. 1881.)

Ferd. Fischer, Über die *Ausnutzung der Brennstoffe in Lokomotiven.* (Pol. J. **241**. 449—51. 1881.)

J. Clouët, Über die *freiwillige Entzündung bengalischer Flammen.* Vf. giebt eine kurze Geschichte der zahlreichen Explosionen, welche seit Berthollet mit Gemengen von Kaliumchlorat, Schwefel, Kohle, Schwefelantimon etc. eingetreten und zum Teil von sehr schweren Folgen begleitet gewesen sind. Die wirklich vorgekommenen sogen. freiwilligen Entzündungen (bei denen die Mischung ohne Reibung oder Stofs explodierte) sind wohl meist auf einen Gehalt des Schwefels an Schwefelsäure zurückzuführen. Verschiedene Proben ungewaschener Schwefel enthielten 0,30—2,187 g H_2SO_4 per Kilogramm, gewaschener von 0,210—0,546 g. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4**. 458—67. Nov. Rouen.)

Müntz und **Schön,** Über den *Verlust der Gerbmaterialien an Tannin.* Verschiedene Gerbmaterialien verlieren bekanntlich mit der Zeit an Wert, worauf auch die Umstände, unter denen sie geerntet wurden, von Einflufs sind. Die Vff. haben über die Natur dieser Veränderung eine Untersuchung angestellt und zuerst den Einflufs der Aufbewahrungszeit studiert. Es wurden hierzu Materialien gewählt, welche von der Pariser Ausstellung im J. 1878 herrührten. Ihr Gehalt an Gerbsäure wurde zu dieser Zeit bestimmt und dann wiederum nach einem längeren Zeitraume. Eine Birkenrinde aus Norwegen enthielt im Nov. 1878 15,8 p. c. Tannin und 10,3 Extraktivstoffe, im Juni 1880 8,2 p. c. Tannin und 12,3 p. c. Extraktivstoffe. Es hat sonach ein Verlust von 7,6 p. c. Tannin und eine Zunahme von 2 p. c. Extraktivstoffen stattgefunden. Eine Eichenrinde von Sologne (?) enthielt im Februar 1879 12,0 p. c. Tannin und 5,2 p. c. Extraktivstoffe, im Juni 1880 6,9 p. c. Tannin und 5,8 p. c. Extraktivstoffe. Endlich eine Eichenrinde aus Afrika im November 1878 14,8 p. c., im April 1879 10,6 p. c., im Januar 1880 8,76 p. c. Tannin; der Verlust in diesen 14 Monaten beträgt 6,04 p. c. Dieser Verlust beruht zu einem Teile auf einer Umwandlung der Gerbsäure in eine Substanz, welche nicht mehr fähig ist, das Leder zu gerben, und zu einem anderen Teile auf einer langsamen Verbrennung durch den Sauerstoff der Luft. Den Umfang des letzteren Vorganges haben die Vff. genau bestimmt, indem sie 265 g Eichenrinde vom 31. Mai bis 12. Juni, also 12 Tage lang, an der Luft und vor Feuchtigkeit geschützt stehen liefsen. Es waren während dieser Zeit 1,933 l Kohlensäure entwickelt, was 7,520 l für 1 kg entspricht. Was den Einflufs der Umstände betrifft, unter denen die Rinden geerntet wurden, so gelten mit Recht diejenigen, deren Ernte in einer regnerischen Zeit stattgefunden hat, als minderwertig; sie entfärben sich und ihr Gehalt an Tannin nimmt rasch ab. Die Vff. haben eine Probe Eichenrinde, welche 9,5 p. c. Tannin enthielt, 5—6 Tage lang während des Regens im Walde gelassen und nach Ablauf dieser Zeit das Tannin von neuem bestimmt; es betrug nur noch 6,3 g. Auch die Umstände des Aufbewahrens sind nicht ohne Einflufs. Eine Probe gut getrock-

neter Rinde wurde an einem trocknen Orte $2^1/_2$ Monate aufbewahrt und enthielt nach dieser Zeit noch 7,7 p. c. Tannin. Eine andere Probe derselben Art, welche durch Regen naſs geworden war, enthielt nach Ablauf derselben Zeit noch 5,3 p. c. Tannin, und zwei andere Proben endlich, die beim Ernten noch stärker befeuchtet waren, nur 3,4 p. c. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 583—85. Dez. 1881.)

D. H. Fleck, Über den *Fett- und Fettsäuregehalt von Hut- und Mützenfutterleder und dessen Einfluſs auf entzündete Hautteile.* Vf. hat vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, daſs die Entzündungen und Geschwürbildungen, welche sich in der wärmeren Jahreszeit an der Stirnhaut einzelner Personen zeigen, auf den Fett-, resp. Fettsäuregehalt mancher Hutschweiſsleder oder Mützenschweiſsleder zurückzuführen seien. Er empfiehlt zur Verhütung dieses Übelstandes das Überreiben mit gebrannter Magnesia. Dem war in der Hutmacherzeitung widersprochen worden. Vf. teilt nun eine Reihe von Bestimmungen mit, aus denen hervorgeht, daſs sämtliche untersuchten Proben fetthaltig waren, wenngleich der Fettgehalt groſse Verschiedenheiten zeigte. Erwägt man, welchen sehr unangenehmen Effekt das Einreiben ranziger Salben auf entzündete Hautstellen zu äuſsern im Stande ist, so wird man nicht daran zweifeln, daſs eine leicht reizbare Stirnhaut sich nicht indifferent gegen Schweiſsleder verhält, welche mehr oder weniger mit ranzigen Ölen behaftet sind. (Ind.-Bl. **18.** 353—54. 12. Nov. 1881.)

Fraktionierte Destillation

von

FREDERIK D. BROWN.

(Fortsetzung.)

In einer früheren Arbeit hat Vf. zwei Tabellen* gegeben, aus denen man leicht die Temperatur, bei welcher ein Dampf von bestimmter Zusammensetzung aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid unter ge-

* Tabelle über die Siedepunkte von Gemischen aus CS_2 und CCl_4:

Prozentgehalt an CCl_4	Siedepunkt	Prozentgehalt an CCl_4	Siedepunkt	Prozentgehalt an CCl_4	Siedepunkt
0	46,6	35	52,0	70	62,5
5	47,0	40	53,2	75	64,4
10	47,6	45	54,4	80	66,5
15	48,2	50	55,8	85	68,8
20	49,0	55	57,3	90	71,3
25	49,9	60	59,0	95	73,8
30	50,9	65	60,7	100	76,5

Tabelle über die Zusammensetzung der Dämpfe von Gemischen aus CS_2 und CCl_4:

Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit	Zusammensetzung des Dampfes	Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit	Zusammensetzung des Dampfes	Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit	Zusammensetzung des Dampfes
5	2,4	40	19,6	75	50,8
10	4,8	45	22,6	80	57,6
15	7,1	50	25,8	85	65,1
20	9,4	55	29,6	90	74,6
25	11,8	60	33,8	95	86,8
30	14,2	65	38,7	100	100,0
35	16,8	70	44,5		

wöhnlichem Luftdrucke sich entwickeln, oder mit anderen Worten, den Siedepunkt einer Mischung, welche einen Dampf von gegebener Zusammensetzung liefert, finden kann.

In der folgenden Tabelle ist in der ersten Kolumne die mittlere Zusammensetzung der Dämpfe, welche aus dem Helme in das Kühlrohr eintreten, gegeben; die zweite Kolumne enthält die entsprechenden Temperaturen des Helmes, die dritte Kolumne die Zusammensetzung des destillierenden Flüssigkeitsgemisches, welches die in der ersten Kolumne verzeichneten Dämpfe giebt, und die vierte Kolumne endlich enthält die Siedepunkte der betreffenden Mischungen.

Prozentgehalt der Dämpfe an CCl_4	Temperaturen des Helmes	Prozentgehalt der siedenden Flüssigkeitsgemische an CCl_4	Siedepunkt der Flüssigkeitsgemische
6,7	48,4	14,1	48,1
15,7	51,8	32,9	51,5
35,1	59,3	61,3	59,4
48,5	63,6	73,2	63,7
57,6	66,4	80,0	66,5
78,5	71,8	91,6	72,1
68,2	68,9	86,7	69,6
69,6	69,0	87,4	70,0
26,3	55,8	50,7	56,0
27,6	55,9	52,2	56,5

Vergleicht man die Zahlen der zweiten und dritten Kolumne mit einander und bedenkt man dabei, daſs keine Korrektionen für die Veränderungen des Barometerstandes gemacht worden sind, so ergiebt sich, daſs in den ersten 6 Fällen die Zahlen identisch sind. In den letzten 4 Fällen ist die Übereinstimmung nicht so gut, doch rührt dies von den Bedingungen her, unter welchen diese Versuche ausgeführt worden sind, indem die destillierende Flüssigkeit sehr reich an CCl_4 und die Destillation auſserordentlich langsam war. Unter diesen Umständen ist es natürlich, daſs der Prozentgehalt an CCl_4 in dem Destillate etwas gröſser und infolge dessen die Siedepunkte der betreffenden Mischung etwas höher ausfallen muſsten, als unter gewöhnlichen Bedingungen. Man ist sonach zu dem Schlusse berechtigt:

„Bei Destillationen mit einem Kondensationshelme von konstanter Temperatur ist die Zusammensetzung des Destillates konstant und identisch mit derjenigen des Dampfes, welcher aus einer Mischung entwickelt wird, deren Siedepunkt gleich der Temperatur des Helmes ist.“

Dieser Satz wird durch die folgenden Versuche weitere Bestätigung finden.

Bevor wir aber zu diesen bestätigenden Versuchen übergehen, ist es angemessen, die Aufmerksamkeit auf einige Punkte von groſsem praktischen, wenn auch geringerem theoretischen Interesse zu lenken. Es ist bereits erwähnt worden, daſs, je reicher die Mischung von CCl_4 im Destillationsgefäſse wird, desto mehr Flüssigkeit aus dem Schlammrohre des Helmes zurückflieſst, während die Menge des Destillates dementsprechend abnimmt; es bleibt demnach ein Gemisch zurück, dessen Destillation unter den betreffenden Umständen unmöglich ist. In der Absicht, zu untersuchen, ob die hierdurch gegebene Grenze vielleicht einer ähnlichen allge-

meinen Definition fähig ist, wurden die letzten vier Destillationen H, K, L und M so lange fortgesetzt, bis aus dem Kühlrohre des Apparates kein Tropfen Destillat mehr ausflofs. Der Prozentgehalt an CCl_4 in den Rückständen wurde folgendermafsen gefunden:

H	99,2
K	99,4
L	93,2
M	91,9.

Wenn man sich an die vom Vf. früher erwiesene Thatsache erinnert, dafs eine Mischung aus Schwefelkohlenstoff und Benzol ein 38 p. c. enthaltendes Destillat liefert, wenn das Gemenge in der Retorte nur 4,3 p. c. CS_2 oder 95,7 p. c. Benzol enthält, so darf man schliefsen, dafs die absolute oder theoretische Grenze erst erreicht ist, wenn das destillierende Gemisch von der niedriger siedenden Flüssigkeit gar nichts mehr enthält, dafs aber diese Grenze um so schwieriger zu erreichen ist, je niedriger die Temperatur des Helmes gehalten wird. Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes scheint deshalb von geringem Werte.

Ein zweiter Punkt von Interesse ist die Zusammensetzung der in das Destillationsgefäfs zurückfliefsenden Flüssigkeit. Um diese zu bestimmen, wurden zwei Destillationen ausgeführt, indem man unter der Schlange des Helmes ein Probierglas aufhing, so dafs sich die zurückfliefsende Flüssigkeit in diesem sammelte, das Probierröhrchen wurde jedesmal, wenn es voll war, entfernt. Während der ersten Destillation wurde die Temperatur des Helmes auf 56,8° erhalten und zwei Proben Flüssigkeit gesammelt; die erste enthielt 60,4 p. c. CCl_4 und die zweite 69,2 p. c. Während der zweiten Destillation betrug die Temperatnr des Helmes 57,1°, und vier Fraktionen von der rücklaufenden Flüssigkeit wurden gesammelt, welche bez. 60,9, 64,8, 68,9 und 74,1 p. c. CCl_4 enthielten. Der Theorie nach mufs der erste Tropfen, welcher aus der Kühlschlange des Helmes zurückläuft, wenn die Temperatur des Dampfes gleich der des Helmes ist, die Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit haben, während der letzte Tropfen beim Aufhören der Destillation aus reinem CCl_4 bestehen mufs; die Versuche zeigen, dafs der Gehalt an CCl_4 allerdings während der Destillation fortwährend zunimmt, doch läfst sich ein genaueres Gesetz daraus nicht ableiten.

Flüssigkeitsgemische aus Schwefelkohlenstoff und Benzol. Diese Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie die vorher beschriebenen.

Die folgende Tabelle (s. nächste Seite) ist ebenso eingerichtet wie die frühere, mit dem Unterschiede, dafs hier der Prozentgehalt der Fraktionen an CS_2, also einer leichten und nicht wie früher eine der schwerer flüchtigen Flüssigkeit gegeben ist.

Die fünf Destillationen (s. erste Tabelle auf nächster S.) bestätigen hiernach, dafs die Zusammensetzung des ausströmenden Dampfes nur abhängig von der Temperatur des Helmes ist.

Versuch	Zahl der Fraktionen	Temperatur im Helm (T_1)	Temperatur d. Dampfes (T_2) (korr.)	Spez. Gew. d. Fraktionen bei 19,80°	Prozentgeh. d. Fraktion. an CS_2
A	I.	70,29	69,94	0,98826	38,44
	II.	70,35	69,98	0,98516	37,48
	III.	70,57	70,23	0,98498	37,42
	IV.	70,56	70,24	0,98527	37,52
	Mittel	70,44	70,10	0,98592	37,71
B Rückstand enthaltend 2,4 p. c. des CS_2	I.	63,81	63,76	1,05305	56,66
	II.	63,73	63,47	1,05606	57,43
	Mittel	63,77	63,61	1,05456	57,04
C	I.	57,50	57,10	1,13523	75,73
	II.	57,50	57,10	1,13185	75,02
	III.	57,50	57,10	1,13348	75,36
	IV.	57,50	57,10	1,13528	75,74
	V.	57,52	57,12	1,13649	75,99
	VI.	57,51	57,10	1,13656	76,01
	VII.	57,53	57,12	1,13733	76,17
	VIII.	57,53	57,30	1,13819	76,35
	IX.	57,53	58,00	1,13385	75,38
	X.	57,53	57,90	1,13333	75,33
	Mittel	57,52	57,29	1,13513	75,71
D	I.	52,74	52,55	1,18001	84,80
	II.	52,74	52,55	1,18008	84,81
	III.	52,74	52,50	1,18058	84,90
	IV.	52,74	52,40	1,18132	85,05
	Mittel	52,74	52,50	1,18050	84,89
E Rückstand enthaltend 17,8 p. c. des CS_2	I.	49,00	48,92	1,22743	93,43
	II.	49,00	48,83	1,22529	93,05
	III.	49,00	48,85	1,22789	93,51
	Mittel	49,00	48,87	1,22687	93,33

Die folgende Tabelle entspricht genau der für CS_2 und CCl_4 auf Seite 76 gegebenen. Die Zahlen der 3. und 4. Kolumne sind der oben erwähnten früheren Arbeit des Vf's entnommen.

Prozentgehalt der Dämpfe an CS_2	Temperatur der ausströmenden Dämpfe	Prozentgehalt der siedenden Flüssigkeitsgemische an CS_2	Siedepunkt der Flüssigkeitsgemische
37,7	70,1°	13,3	70,2°
57,0	63,6	26,3	63,6
75,7	57,3	46,9	56,7
84,9	52,5	64,0	52,1
93,3	48,9	83,7	48,6

Vergleicht man die Zahlen der zweiten und vierten Kolumne mit einander, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung, wodurch das oben gegebene allgemeine Gesetz bestätigt wird.

Es wurde nun weiter eine Reihe von Destillationen mit Gemischen von Alkohol und Wasser ausgeführt, um festzustellen, ob das obige Gesetz auch für den Fall gelte, in welchem die beiden miteinander gemischten Substanzen eine gewisse Einwirkung aufeinander ausüben. Des Helm wurde zu diesem Zwecke mit Wasser gefüllt und der Siedepunkt durch Reduktion des Druckes reguliert. Die Zusam-

mensetzung der verschiedenen Fraktionen etc. berechnete man aus den bei 20° beobachteten Dichten. Die Zahlen in der folgenden Tabelle (s. n. Nr.) bedeuten Gewichtsprozente und nicht wie bei allen bisherigen Angaben Moleküle. Das spez. Gewicht der Alkohol- und Wassergemische bei 20° ist von verschiedenen Chemikern bestimmt worden, unter anderen auch von Mendelejeff (Pogg. Ann. **138.** 103 und 230). Diese Zahlen hat Vf. benutzt, um aus den beobachteten Dichten den Prozentgehalt abzuleiten. Die von Mendelejeff gegebene Tafel ist aus den Versuchen abgeleitet, in welchen die Wägungen auf das Vakuum reduziert worden sind; es ist daher nötig, die folgenden Zahlen ebenfalls so zu behandeln.

Wenn W_1 das Gewicht des Gefäſses + Mischung
„ W_2 „ „ + Wasser
„ W_3 „ leeren Gefäſses

ist, so hat man D_1 oder das spez. Gewicht in Luft $= \frac{W_1 - W_3}{W_2 - W_3}$. Ist nun D die wahre Dichte, e das Gewicht von 1 ccm Luft $= 0{,}0012$ g, N das spez. Gewicht der Gewichte, V das Volum der durch die leere Röhre verdrängten Luft, so hat man:

$$D = \frac{W_1 + e\left(\frac{W_1 - W_3}{D} + M - \frac{W_1}{N}\right) - W_3 - e\left(M - \frac{W_3}{N}\right)}{W_2 + e\left(\frac{W_2 - W_3}{1} + M - \frac{W_2}{N}\right) - W_3 - e\left(M - \frac{W_3}{N}\right)},$$

$$\text{oder } D = \frac{W_1 - W_3 + e\,\frac{W_1 - W_3}{D} - e\,\frac{W_1 - W_3}{N}}{W_2 - W_3 + e\,(W_2 - W_3) - e\,\frac{W_2 - W_3}{N}},$$

$$\text{oder } D = \frac{W_1 - W_3}{W_3 - W_2}\,\frac{\left\{1 + \frac{e}{D} - \frac{e}{N}\right\}}{\left\{1 + e - \frac{e}{N}\right\}},$$

$$\text{oder } D = D_1\,\frac{1 + \frac{e}{D} - \frac{e}{N}}{1 + e - \frac{e}{N}}.$$

Setzt man in dieser Gleichung $N = 8$ nnd $D = D_1$, so erhält man die folgenden Korrektionen für die aus den Wägungen in der Luft berechneten spezifischen Gewichte.

Spez. Gewicht	Korrektionen
0,79	+0,00025
0,85	+0,00018
0,90	+0,00012
0,95	+0,00006
1,00	+0,00000.

Die folgende Tabelle (s. nächste Nr.) hat genau dieselbe Einrichtung wie die beiden früheren für Gemische von CS_2 und CCl_4, resp. C_6H_6.

(Schluſs folgt.)

Inhalt: Bamberger, E., Verbb. von Phenylsenföl mit Säureamiden 72. — Bamberger, E., und J. Philipp. Verbb. von Arsen und Jod 68. — Bedson, P. P., und W. C. Williams, Best. des spezifischen Brechungsvermögens fester Körper 65. — Binz, C., und H. Schulz, Chem. Theorie der Arsenwirk. 72. — Brouardel, P., und L'Hôte, Vergiftung durch Kaliumchlorat 73. — Brown, F. D., Fraktionierte Destillation 75. — Burton, B. S., Phosphoroxyjodid 67. — Calm, A., Einwirkung von β-Naphtol auf Ammoniumacetat 71. — Claisen, L., Einwirk. von Aceton auf Furfurol und auf Benzaldehyd 71; Benzoylbromid 71. — Claisen, L., und A. Claparède, Kondensationen von Ketonen mit Aldehyden 71. — Claus, A., Resorcin-Oxaleïn 71; Einwirk. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin 71. — Cloëz, J., Freiwillige Entzündung bengalischer Flammen 74. — Cooke, J. P., Siedep. des Antimonjodids 68. — Dehérain und Maquenne, Zersetzung des Wassers durch elektr. Effluvien 66; Zersetzung des Wasserdampfes durch elektr. Effluvien 65; Verbb. von Wasserstoff und Sauerstoff durch elektr. Effluvien 66. — Fischer, O., Kondensationsprod. tertiärer aromatischer Basen 71. — Fischer, F., Ausnutzung der Brennstoffe in Dampfkesselfeuerungen; Ausnutzung der Brennstoffe in Lokomotiven 74. — Fleck, D. H., Fett- und Fettsäuregehalt von Futterleder 75. — Fraude, G., Resorcintetreïn und Resorcincitreïn 71. — Fremy, E., und Urbain, Chem. Untersuch. der Pflanzengewebe 72. — Gabriel, S., Darst. der p-Nitrophenylessigsäure 71. — Glenck, C., Rhodanverbb. beim Zeugdruck 73. — Herroun, E. F., Synthese des Harnstoffes 68. — Huntington, O. W., Atomgewicht des Kadmiums 68. — Jacobsen, O., Verlauf der Methylierung des Benzols 69; Metatoluylsäure und Derivate 71; Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren 71. — Johanson, E., Festes Petroleum 74. — Lellmann, E., Neue Bildungsweise von Methenyldiphenylamidin 72. — Liveing, G. D., und J. Dewar, Umkehrung des Cyanspektrums 65. — Loew, O., Vork. und Bildungsweise von freiem Fluor 67. — Loew, O., und Th. Bokorny, Aldehydnatur des lebenden Protoplasma 72. — Losanitsch, S. M., Einwirk. von Phenylsenföl auf Nitranilin 72. — Lunge, G., Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschied. Konzentration 66. — Merz, V., und W. Weith, Darstell. von Aminen aus Phenolen und Alkoholen 71. — Meyer, R., Darst. und Eigenschaften des Benzylalkohols 71. — Meyer, R., und H. Boner, Hydroxylierung durch direkte Oxydation 71. — Mills, E. J., und C. W. Meanwell, Einw. von Oxyden auf Salze 66. — Mills, E. J., und G. Donald, Einw. von Oxyden auf Salze 66. — Mills, E. J., und J. Pettigrew, Malzen der Gerste 72. — Morgan, Th. M., Einwirk. der Oxyde des Stickstoffes auf Glas 67. — Müntz und Schön, Verlust der Gerbmaterialien an Tannin 74. — Pickering, Sp. U., Konstanz der Hyposulfitlösungen 66. — Prentiss, W., Änderung der Haarfarbe durch Pilocarpin 72. — Prevost, E. W., Wachsthum der Pflanzen in durch Regen abgeschwemmten Boden 72. — Rennie, E. H., Einwirk. von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzol 70; Benzylphenol und seine Derivate 70. — Roozeboom, H. W. B., Ammoniumtribromid 68. — Rosenstiehl, A., Toluolrot und Xylolrot von Coupier 73. — Ruhemann, S., Derivate des m-Phenylendiamins und des o-p-Toluylendiamins 72. — Sarauw, A., Einwirk. von Phosgen auf Diazoamidokörper 72. — Sarauw, E., Dibromhydrochinon 70. — Stebbins jun., J. H., Verbb. von Diazokörpern mit der α-Thymolsulfosäure 70; Neue Salze der α-Thymolsulfosäure 70. — Tappeiner, H., Bildungsstätten des Phenols, Skatols, Indols im Darmkanale der Pflanzenfresser 72; Darmgase der Pflanzenfresser 72. — Varenne, E., und Pauleau, Löslichkeit von Barium- und Strontiumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure 68. — Wallach, O., Einwirk. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin 72. — Wallach, O. und L. Kiepenheuer, Umwandl. von Azoxybenzol in Oxyazobenzol 70. — Weyl, Th., und A. Goth, Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Phloroglucin 70. — Willgerodt, Einwirk. einatomiger Alkohole und Kaliumhydroxyd auf p-Nitrochlorbenzol 71.

Verlag von **Friedrich Vieweg** und **Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Chemisch-Technische Analyse.

Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung des chemischen Groſsbetriebes.

Unter Mitwirkung von L. Aubry, W. Avenarius, C. Deite, M. Delbrück, L. Drehschmidt, C. Engler, R. Gnehm, C. Heinzerling, A. Hilger, A. Jena, A. Ledebur, C. Lintner, S. Marasse, W. Michaelis, F. Muck, M. Müller, J. Philipp, C. Rudolph, H. Schwarz, P. Wagner, A. Weinhold, H. Zwick,

herausgegeben von

Dr. **Jul. Post**, Professor an der Universität zu Göttingen.

Mit 184 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 26 Mark.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 6. **Chemisches Central-Blatt.** 8. Febrar 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Max Fischer, *Die chemische Verwandtschaft.* Nach Darlegung der bisherigen Affinitätstheorien stellt der Vf., den modernen chemischen Anschauungen entsprechend, als Problem der Affinität die Aufgabe hin, „die Veränderungen, welche sich in einem System beliebig gegebener Moleküle in einer bestimmten Zeit vollziehen, aus den mechanischen Anfangsbedingungen des Systems zu bestimmen."

Alle chemischen Vorgänge zerfallen in zwei Gruppen, solche mit Wärmebindung (endothermische), und solche unter Wärmeentbindung (exothermische). Dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie entsprechend können bei eigentlichen chemischen Verbindungen endothermische Prozesse nicht auftreten, wenn nicht von außen Wärme zugeführt wird. Daraus folgt auch allgemein, daß exothermische Prozesse umkehrbar sind, endothermische dagegen nicht. Allgemein geschieht die Vereinigung zweier getrennter Atome zu einem Molekül unter Wärmeentbindung, ihre Trennung unter Wärmeabsorption. Bei chemischen Reaktionen gehen meist Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen neben einander her, und sind die auftretenden positiven oder negativen Wärmetönungen stets gleich der Differenz der exothermischen und endothermischen Prozesse. Die Verbindungswärme, für sich betrachtet, ist als Maß der bei der Vereinigung zweier Atome geleisteten Arbeit das Produkt aus der Anziehung der Atome und der unter Wirkung dieser Kraft vollzogenen molekularen Stellungsänderung und somit, da letztere variiert, der Anziehung (Affinität) keineswegs proportional. Der Vf. betrachtet, um zur qualitativen Lösung des oben aufgestellten Problems zu gelangen, die Reaktionen, welche zwischen den Molekülen beliebiger Körper AB, CD, AD, BC . . ., deren konstituierende Atome A, B, C, D sind, stattfinden können, also:

1. $AB = A + B$ (endothermische Zersetzung),
2. $A + B = AB$ (exothermische Verbindung),
3. $AB + C = BC + A$ (Zersetzung durch einfache Wahlverwandtschaft),
4. $AB + CD = AD + BC$ (Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft),

und kommt zunächst zu folgendem Resultate:

„Ein gegebenes System von Stoffen erleidet bei einer gegebenen Temperatur eine Reihe von Veränderungen, die man als Abweichungen von gewissen Hauptprozessen betrachten kann. Nur die letzteren müssen sich mit Wärmeentwickelung vollziehen. Die Summe aller Einzelvorgänge muß bei chemischen Reaktionen eine Wärmeentwickelung bedeuten." Mit Anwendung des Clausius'schen Begriffes der Entropie (S) wird die Bedingungsgleichung für das Gleichgewicht $dS = 0$, d. h. die Gesamtzunahme der Entropie muß Null sein (vgl. Horstmann, Ann. Chem. Pharm. **170.** 192), und das Fortschreiten einer Reaktion ist dadurch bedingt, daß die Zunahme der Entropie durch einzelne Vorgänge die Abnahme durch andere überwiegt. Die Ursache der hier besprochenen Wir-

kungen ist die Affinität, die also als „die Tendenz der Atome sich in immer stabileren Gleichgewichtslagen anzuordnen“, zu betrachten ist (vgl. MÜLLER-ERZBACH, Beibl. **4.** 89). Der Vf. weist hierbei auf das umfassendere, von FECHNER unter dem Namen „Prinzip der Tendenz zur Stabilität“ entwickelte Gesetz hin (FECHNER, Einige Ideen zur Schöpfungsgeschichte der Organismen, Leipzig 1873).

Die quantitative Lösung des Problems giebt nach dem Vf. zum Teil die von GULDBERG-WAAGE (Beibl. **4.** 312) aufgestellte und von OSTWALD (Beibl. **5.** 555) weiter geführte Affinitätstheorie. Bei einem System von vier gasförmigen Stoffen (z. B. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$) läfst sich der Affinitätskoëffizient k als Funktion der Entropieänderung C berechnen: $k^2 = Ce^{Q/ART}$, wo Q die Wärmemenge bei der Umsetzung von 1 Molekül CO und 1 Mol. H_2O in CO_2 und H_2 bedeutet: R ist die Konstante des MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetzes, A das mechanische Wärmeäquivalent. Es läfst sich daraus schliefsen, dafs der Affinitätskoëffizient überall von C abhängig sein wird. Ist C teils die Folge von chemischen, teils von physikalischen Umwandlungen, so ist der Koëffizient k in der Gleichung $k^2pq = p_1q_1$ (vgl. OSTWALD, Beibl. **4.** 164) nicht mehr reiner Affinitätskoëffizient und darf daher nicht mit reinen Affinitätskoëffizienten verglichen werden. Auch zwischen den auf heterogene Systeme bezüglichen Koëffizienten ist ein Vergleich nur dann statthaft, wenn es sich um denselben Zustandswechsel bei derselben Quantität des nämlichen Stoffes handelt. Zu berücksichtigen ist ferner bei vielen Versuchen, die zur Bestimmung der Affinität gemacht worden sind, dafs jeder in der Reaktionssphäre befindliche Körper, besonders aber die Lösungsmittel, einen wesentlichen Einflufs üben, der selbstverständlich denselben Gesetzen folgt. (Programm des Lyceums zu Strafsburg 1881; Beibl. **5.** 756—58. 1881.)

N. Menschutkin, *Einflufs der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Esterbildung.* VII. *Ätherifikation mehrbasischer Säuren.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 521—33. Nov. 1881. St. Petersburg, Univ.-Lab.)

Otto Pettersson, *Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie.* VI. Thermische und volumetrische Untersuchung des Ameisensäure- und Essigsäurehydrates. (Journ. prakt. Chem. **24.** 293—310. 1881.)

Wilh. Ostwald, *Chemische Affinitätsbestimmungen.* V. Abhandlung. (Journ. prakt. Chem. **24.** 486—97. Dez. [Aug.] 1881.)

Isambert, Über die *Dampfspannungen des Ammoniumcarbamats.* ENGEL und MOITESSIER haben vor kurzem (**81.** 738) Versuche hierüber veröffentlicht und ein allgemeines Gesetz aufgestellt, welches lautet: „Wenn sich ein dissociierbarer Körper in Gegenwart eines seiner Dissociationsprodukte befindet, dessen Spannung gleich der höher als die Dissociationsspannung der gegebenen Temperatur ist, so tritt keine Dissociation ein.“ Dasselbe Gesetz läfst sich einfacher ausdrücken, wie folgt: „Wenn der Druck des überschüssigen Gases geringer ist, als die Maximalspannung desselben im Vakuum, so wird die Gesamtspannung gleich diesem Maximum sein, im entgegengesetzten Falle ist sie gleich dem Drucke des freien Gases.“ Der Vf. macht bemerklich, dafs durch seine Versuche über die Dampfspannungen des Ammoniumsulfhydrates (**81.** 436) dieses Gesetz nicht bestätigt wird. Um nur einen Fall zu citieren, so betrug die Spannung des Sulfhydrates bei 15° im Vakuum 259 mm und bei Gegenwart von freiem Ammoniak, dessen Dampfspannung = 321,2 mm, wurde die Gesamtspannung = 421 mm gefunden. Bei der gleichen Temperatur ergab sich bei überschüssigem Schwefelwasserstoffe, dessen Spannung gleich 375,8 mm, eine Gesamtspannung von 454 mm. Hieraus schlofs Vf., dafs die Gesamtspannung eines Gemenges von Sulfhydrat mit einem seiner Elemente höher als die Dampfspannung des Sulfhydrates allein ist. Am Schlusse seiner Mitteilung fügte er hinzu: „Der Körper, welcher durch Verbindung von Kohlensäure und Ammoniakgas entsteht, verhält sich bei Gegenwart seiner Elemente analog.“ Die entgegengesetzten Resultate von ENGEL und MOITESSIER veranlassen ihn jetzt, die Details seiner Untersuchungen, die er damals nicht gegeben hat, mitzuteilen. Die Versuche wurden nicht wie die von ENGEL und MOITESSIER bei der Temperatur der umgebenden Luft ausgeführt. Die Dampfspannungen des Ammoniumcarbamates sind zu gering, dafs man nicht den störenden Einflufs geringfügiger äufserer Ursachen fürchten müfste, und überdies sind unter diesen Bedingungen bereits zahlreiche und mit grofser Präzision ausgeführte Versuche von HORSTMANN (1877) vorhanden, deren Resultat keine Zweifel zuläfst. In allen diesen Versuchen von HORSTMANN ist im Widerspruche mit dem von ENGEL und MOITESSIER aufgestellten Gesetze die Dampfspannung immer gröfser, als die Maximalspannung im Vakuum.

Der Vf. bestimmte die Spannungen des Ammoniumcarbamates allein, sowie bei Gegenwart eines Überschusses der Komponenten bei einer viel höheren Temperatur. Er bediente sich dazu des Apparates von REGNAULT zur Bestimmung der Elasticität des Wasserdampfes bei 50°. Das zu untersuchende Gasgemenge konnte auf diese Weise bei kon-

stantem Drucke erhalten werden. Das Carbamat wurde in einer mit einer Marke versehenen Röhre erzeugt und bei allen Versuchen liefs man den Druck variieren, während das Volum genau konstant erhalten wurde. Die Messung des eingeführten Gasvolums und das bei einer gewissen Temperatur beobachtete Volum gestattete, den Druck der Komponenten in dem Gasgemenge zu bestimmen. In dieser Weise wurde gefunden:

Maximalspannungen des Ammoniumcarbamates im Vakuum:

37,8°	252 mm	53,0°	601 mm	60,4°	918 mm
46,9°	435 „	55,6°	684 „	65,1°	1206 „
49,6°	500 „	59,5°	871 „	67,6°	1372 „

Diese Zahlen sind etwas höher als die von NAUMANN angegebenen. Aber es ist schwer, den absoluten Wert der letzteren anzuerkennen, wenn man sieht, dafs der Druck bei 50—55° nur auf 130 mm und bei 50—60° nur auf 100 mm gesteigert wurde.

Bei Gegenwart von Ammoniak wurden folgende Werte gefunden:

Temperaturen	Druck des freien Ammoniakgases	Berechneter Gesamtdruck	Maximalspannungen von NH_3CO_2, berechnet aus den Versuchsresultaten
21,3°	368,0 mm	376 mm	—
31,9	382,0	412	—
39,1	391,0	448	—
43,0	395,9	490	346 mm
46,4	400,2	550	420
50,0	404,7	625	510
51,5	406,4	631	556
53,0	408,4	697	601
55,3	411,3	778	670
57,6	414,2	879	764
61,0	418,4	1051	942
64,1	422,0	1181	1132

Bei Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure wurde gefunden:

Temperaturen	Druck des freien Ammoniakgases	Berechneter Gesamtdruck	Maximalspannungen von NH_3CO_2, berechnet aus den Versuchsresultaten
44,7°	381,3 mm	547 mm	380 mm
48,5	385,9	610	470
50,5	388,3	656	520
52,0	390,0	691	561
54,5	393,0	778	646
56,6	395,7	840	723
59,9	399,5	985	892
61,5	401,5	1056	967

Es folgt aus diesen Messungen, dafs die Gesamtspannung bei Gegenwart eines überschüssigen Komponenten immer gröfser ist, als die Maximalspannung des Carbamats im Vakuum. Die Differenzen betragen in einigen Fällen mehr als 100 mm; auch liegen sie aufserhalb der Fehlergrenze, welche man bei Versuchen dieser Art zulassen kann. (C. r. **93.** 731—34. [7.*] Nov. 1881.)

R. Engel und **A. Moitessier,** Antwort auf eine Note von ISAMBERT „Über das *Ammoniumcarbamat.*" Die Vff. berichtigen einen Irrtum ISAMBERT's bezüglich der Versuche von NAUMANN, indem dieser zwischen 55 und 60° den Druck nicht bis 100 mm, sondern bis 170 mm steigerte; auch kann man sich aus der Originalarbeit von NAUMANN (Ann. **160.** 15) überzeugen, dafs die Kurve der Spannungen eine vollkommene Regelmäfsigkeit zeigt. Andererseits hat HORSTMANN, ebenso wie die Vff. bis 22° die

von NAUMANN gegebenen Spannungen verifiziert und dieselben genau gefunden. Die folgende Tabelle, welche der Arbeit von HORSTMANN entnommen ist, zeigt eine Vergleichung der Resultate beider Chemiker.

Temperaturen	Dampfspannung nach HORSTMANN	Dampfspannung nach NAUMANN	Differenzen
20,6°	63,9 mm	65,3 mm	—1,4
20,8	66,3	66,2	+0,1
20,6	64	66,7	—2,7
21	69,7	67,2	+2,5
21,2	70,8	68,2	+2,6
21,8	71,9	71	+0,9

Die Zahlen von HORSTMANN sind mitunter gröfser, mitunter kleiner, als die von NAUMANN, aber die Differenzen übersteigen nicht 4 mm. Die Übereinstimmung ist hiernach keine so grofse, als sie nur irgendwie gewünscht werden kann. Die von den Vffn. erhaltenen Zahlen bestätigen ebenfalls bis auf eine Genauigkeit von 4 mm die NAUMANNschen Resultate. Die Resultate von ISAMBERT dagegen sind konstant um 40, 50 und selbst um mehr als 100 mm zu hoch, eine Abweichung, welche weit aufserhalb der Fehlergrenze bei Versuchen dieser Art liegt. Die von ISAMBERT befolgte Methode konnte erst nach 2—3 Tagen einen Gleichgewichtszustand ergeben. Den Vffn. sind diese Schwierigkeiten seit langer Zeit begegnet und besonders bei ihren Untersuchungen über das Ammoniumsulfhydrat. Hierzu gesellen sich noch andere. Die Vff. erinnern an den Fall, in welchem zwei flüchtige Verbindungen sich in zwei verschiedenen Verhältnissen verbinden, und an den anderen, in welchem das Produkt in gasförmigem Zustande existiert und sich nur in diesem dissociiert. Die in letzterem Falle beobachtete Spannung entspricht je nach der Temperatur zuerst der normalen Dampfspannung, dann der Summe der Dampf- und der Dissociationsspannung und zuletzt der letzteren allein. Die Dissociationsspannung solcher Verbindungen ist demnach fast unmöglich genau zu bestimmen. (C. r. **93.** 899—901. [28.*] Nov. 1881.)

R. Engel und **Moitessier**, Über *Dissociation des Ammoniumsulfhydrates.* Antwort an DEBRAY. Prioritätsreklamation in Bezug auf eine Arbeit von ISAMBERT. (C. r. **93.** 730—31. [7.*] Nov. 1881.)

P. Brauner, Über den *Begriff des periodischen Gesetzes der Elemente.* Der Begriff der Valenz ist noch ein sehr schwankender, je nachdem man sich auf den Standpunkt der einen oder der anderen Schule stellt. Gegenwärtig giebt es bekanntlich zwei Schulen, von denen die eine, die man gewöhnlich als die „moderne typische" bezeichnet, und die sich aus der GERHARDT'schen Typenlehre entwickelte, bis zu Anfang der siebziger Jahre die beinahe einzig mafsgebende war. Die andere Schule ist sozusagen aus der BERZELIUS'schen Lehre hervorgegangen und fand schon im Jahre 1853 ihren Hauptrepräsentanten in FRANKLAND. Das meiste zur Entwickelung dieser Lehre haben KOLBE, BUTLEROW, ERLENMEYER, H. L. BUFF beigetragen, aber auf alle Elemente wurde sie später von BLOMSTRAND ausgedehnt. In welche Beziehung diese Lehre durch MENDELEJEFF und LOTHAR MEYER zu dem periodischen System der Elemente gebracht wurde, ist allgemein bekannt. Ein grofser Verlust liegt darin, dafs er den folgenden Grundsatz entschieden hervorgehoben hat: „Das Gesetz der Atomigkeit ist nur ein veränderter Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen." Ferner hat BLOMSTRAND die Ansicht näher begründet, dafs man die Valenz der Elemente nicht nur aus ihren wenigen flüchtigen Verbindungen ableiten kann, sondern dafs sich dazu vorzugsweise die Sauerstoffverbindungen eignen.

In Bezug auf die Grenze der Verbindungsfähigkeit der Elemente hat dann MENDELEJEFF hervorgehoben, dafs die höhere Oxydationsstufe die für die Valenz der Elemente bezeichnendste Verbindung bildet, und dafs die Anzahl der Sauerstoffatome, die sich mit jedem Element vereinigen, von Gruppe zu Gruppe regelmäfsig wächst. Schon die Nummer einer Gruppe drückt die höchste Valenz aus, die hier als „Grenzwert" bezeichnet werden soll. Darnach wäre der Grenzwert der Elemente der fünften Gruppe gleich fünf, der sechsten gleich sechs und der siebenten gleich sieben, und das müssen eigentlich auch die Anhänger der „modernen typischen" Schule zulassen, da wir im Phosphorpentachlorid und Phosphorpentafluorid, Niobpentachlorid, Tantalpentachlorid und Antimonpentachlorid unzersetzt flüchtige Verbindungen der fünfwertigen, im Chromhexafluorid und Wolframhexachlorid solche der sechswertigen und im Manganheptafluorid und vielleicht auch Heptachlorid solche der siebenwertigen Elemente besitzen.

Wenn wir diese Grundsätze festhalten, so erscheint uns das Cerium als vierwertig, denn, obwohl sein höheres Oxyd ein Superoxyd ist, so lassen sich aus demselben Fluoride und Doppelfluoride ableiten, aus denen ein Grenzwert gleich vier hervorgeht. In diesem Sinne ist das Didym im Pentoxyd als fünfwertig zu betrachten und findet seinen Platz in der fünften Gruppe, in welcher übrigens noch andere Elemente stehen, deren Pentoxyde ebenfalls als Superoxyde reagieren oder, besser gesagt, an der Grenze zwischen schwachen Säuren und schwachen Basen stehen. Was die von dem Vf. vor mehreren Jahren ausgesprochene Ansicht anbelangt, daſs die Ceritmetalle in folgender Reihenfolge ihren Platz im System finden:

III	IV	III—V
La	*Ce*	*Di*
139	141,6	146,6

so glaubte er, daſs dieselbe jetzt als bestätigt angesehen werden kann.

Nilson und Pettersson zweifeln daran, daſs es möglich sei, die seltenen Erdmetalle im periodischen System in seiner gegenwärtigen Form unterzubringen. Dies wäre allerdings richtig, wenn wir an dem Grundsatze festhielten, daſs alle seltenen Erden nur in die dritte Gruppe zu stellen sind. Vf. hat experimentell nachgewiesen, daſs einige seltene Erdmetalle nicht nach der Zusammensetzung ihrer niederen, sondern nach der ihrer höheren Oxydationsstufen ins System zu stellen sind, und wenn es mit den übrigen seltenen Erdmetallen bisher nicht gelungen ist, für dieselben Plätze im periodischen System zu finden, so liegt es nicht an dem periodischen System, sondern möchte vielmehr dieser Umstand in unserer unzureichenden Kenntnis dieser seltenen Erdmetalle seine Erklärung finden, da dieselben noch nicht mit Rücksicht auf das periodische System studiert sind. Erst nachdem alle die zahlreichen seltenen Erden im Zustande absoluter Reinheit dargestellt sind, wenn wir bei allen die richtigen Atomgewichte erkannt haben, und ferner wenn wir ihre physikalischen Eigenschaften erforscht, und wenn wir bei den meisten davon die Zusammensetzung der höheren Oxydationsstufen, sowie der von denselben abgeleiten Verbindungen, besonders der Fluoride studiert haben, erst nach Erfüllung dieser schweren, aber wichtigen Aufgabe wird es gelingen, die seltenen Erdmetalle in das natürliche System der Elemente einzureihen.

In Bezug auf die zehn seltenen Elemente: Beryllium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Cerium, Didym, Ytterbium, Thorium, ferner auch das Titan und Zirkonium, ist es uns bereits mehr oder weniger gelungen, und es bleiben nur die noch unzureichend studierten Elemente: Terbium, *Yα* und *Yβ* von Marignac, das Erbium von Bunsen und Clève, das Holmium und Thulium von Clève, das Samarium von Lecoq de Boisbaudran, das Philippium und Decipium von Delafontaine und die Erde *X* von Sores. — Das Mosandrum von L. Smith existiert bekanntlich nicht.

Vf. möchte sich erlauben, wenigstens bei einigen davon die Stellen anzudeuten, welche dieselben im System möglicherweise einnehmen könnten. Er thut es nicht etwa, um leere Hypothesen aufzustellen, sondern um neue Untersuchungen in dieser Richtung anzuregen, welche diese Lebensfrage des periodischen Systems zur endgiltigen Entscheidung bringen könnten, und die er selbst nicht ausführen kann. Steht das Terbium in der sechsten Gruppe, so sollte sein, dem Didymtpenoxyd ähnliches Superoxyd die Zusammensetzung Tb_2O_6 besitzen. Das des Erbiums wäre Er_2O_5, und Ähnliches wäre mit den übrigen seltenen Elementen der Fall, wie ich es auf dem nebenstehenden Diagramm angedeutet habe. Man sieht, daſs selbst dann noch für neu zu entdeckende Erden im System Platz übrig bleibt. (Tagebl. d. Naturf.-Ver. zu Salzburg 1881. 49—50.)

Berthelot, Über die *isomeren Zustände der Haloidsalze.* Bekanntlich ist das Quecksilberjodid dimorph und bildet eine gelbe und rote Modifikation. Der Vf. hat die Wärme gemessen, die bei der reziproken Umwandlung derselben frei wird. Nur muſs man zu diesem Zwecke die Substanz auf einen bestimmten, stets identischen Endzustand bringen, indem man sie mittels Jodkalium in ein lösliches Doppelsalz verwandelt. Dies ist durchaus nötig, weil Vf. beobachtet hat, daſs das Quecksilberjodid, selbst wenn es anscheinend durchaus in die rote Modifikation übergegangen ist, doch immer noch gelbes Jodid enthalten kann, und zwar eine verhältnismäſsig lange Zeit hindurch. Es wurde gefunden:

1. HgJ, rot, in schönen Krystallen, 227 g gelöst in 3 KJ (1 Äq. oder 166 g = 2 l) bei 12,3° entwickelt . . . . +2,8 cal.
2. HgCl (1 Äq. = 4 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 13,5° giebt HgJ und entwickelt + 13,5 cal.
3. HgCl (1 Äq. = 4 l) + 4 KJ (1 Äq. = 2 l) bei 13,4° giebt eine klare Flüssigkeit +16,1 cal.

Hieraus ergiebt sich für die Lösung von HgJ im Momente ihrer Fällung + 2,6 cal. Beide Zahlen weichen nicht sehr von einander ab.

HgJ rot krystallisiert, auf 120° erhitzt und in 3 KJ gebracht, giebt nach Abzug der zwischen 120 und 12° abgegebenen, aus der spez. Wärme von HgJ (9,5°) berechneten Wärme . . . . + 2,8 cal.

4. HgJ gelb krystallisiert, abgekühlt und dann in 3 KJ bei 14° gelöst +4,33 cal.

5. HgJ gelb, dargestellt durch einfaches Erhitzen, dann abgekühlt und gelöst +4,04 cal.

(Dieser Körper enthält schon einige rote Punkte.)

6. HgJ geschmolzen, dann erstarrt, abgekühlt, glöst etc. (dieselbe Bemerkung) +4,13 cal.

7. HgJ rot, auf 150° erhitzt und teilweise in dieselbe Verbindung umgewandelt, dann in 3 KJ gebracht, die Wärme zwischen 150 und 12° abgezogen . + 3,5 cal.

8. HgJ auf 180° erhitzt, gelb, abgekühlt auf 150°, dann in 3 KJ gebracht + 4,4 cal.

9. HgJ auf 180° erhitzt, gelb und sogleich in 3 KJ gebracht . . + 4,1 cal.

Diese Versuche sind sehr delikat wegen der Raschheit der Zustandsänderung. Vf. nimmt +4,3 cal als den richtigen Wert an.

Hg flüssig + J fest = HgJ gelb +15,5 cal; HgJ rot . . +17,0 cal.
HgJ gelb zu rotem HgJ werdend (227 g) entwickelt . . + 1,5 cal.

Diese letztere Wärmemenge scheint hinreichend, um die gelbe Verbindung von 10° bis 170° zu bringen, eine Temperatur, welche höher ist, als die der umgekehrten Umwandlung; hieraus geht hervor, daſs die vollständige Umwandlung des roten Jodids in das gelbe nicht momentan sein kann. Vf. erinnert daran, daſs das Quecksilberjodid in siedendem Alkohol gelöst, durch Abkühlung oder durch Wasserzusatz als gelbes Jodid abgeschieden wird; es scheint also, daſs dieser Zustand in gewissen Lösungsmitteln existiert und vielleicht auch in gewissen Verbindungen.

Bei der Bildung von gefälltem Silberoxyd entwickelt sich Wärme. Hierbei kommt es darauf an, in welcher Reihenfolge man die Flüssigkeiten mischt. Wird die Jodkaliumlösung zu der Silbernitratlösung gesetzt, so geht die Abscheidung so rasch vor sich, daſs das Thermometer sogleich den Endzustand anzeigt.

KJ (1 Äq. = 2 l) zu NO_6Ag (1 Äq. = 8 l) gesetzt bei 11°, entwickelt nach ½ Min. +26,9 cal.

Dagegen entwickelt NO_6Ag (1 Äq. = 2 l) zu KJ (1 Äq. = 8 l) gesetzt bei 11°

nach ½ Minute	+21,06 cal
nach 1 „	+23,67 „
nach 1½ „	+26,20 „
nach 2 „	+26,72 „.

Die letzte Zahl kann als identisch mit +26,9 cal angesehen werden, wenn man die ungleichen Verdünnungen berücksichtigt, welche, wie direkte Versuche ergeben haben, +0,16 cal repräsentieren. Hiernach ist also der Endzustand der beiden Niederschläge derselbe, während der Anfangszustand um +6,6 cal variieren kann. Um die Grenze dieser Umwandlungen nach Verlauf einer bestimmten Zeit festzustellen, brachte Vf. das Silberjodid auf einen identischen Endzustand, indem er es in Cyankalium löste.

1. Unmittelbare Wiederauflösung von AgJ in 3 KCy (1 Äq. = 2 l) +8,17 und + 8,0 cal.

2. AgJ feucht, durch Dekantieren gewaschen, nach 48 Stunden . . + 8,2 cal.

Vergleichen wir das bei 200° getrocknete Silberjodid mit dem krystallisierten:*

3. AgJ gefällt, wieder gelöst in 6 KCy (1 Äq. = 2 l)	. . . . .	+10,1 cal.
4. AgJ bei 200° getrocknet „ „	. . . . .	+10,2 „
5. AgJ in schönen Krystallen, 12 Jahre alt „	. . . . .	+10,4 „
6. AgJ krystallisiert, frisch bereitet „	. . . . .	+10,1 „.

Alle amorphen Verbindungen, mögen dieselben frisch bereitet oder längere Zeit aufbewahrt, oder auf 200° erhitzt sein, sind demnach identisch; überdies ergiebt sich, daſs die Summe der molekularen Arbeiten, welche zur Umwandlung der amorphen in die krystallinische Varietät nötig sind, nahezu gleich 0 ist. Man hat ferner:

Ag + J fest = AgJ krystallisiert: +14,3 cal; AgJ amorph, von +7,7 bis +14,3 cal.

---

* Der Vf. erhielt diese krystallisierte Verbindung, sowie auch das krystallisierte Silberchlorid und Silberbromid von DEBRAY. Mehrere Proben davon waren schon vor 12 Jahren bereitet, andere waren frisch dargestellt.

Versuche mit gefälltem Silberchlorid.

1. AgCl gefällt und sogleich in 3 KCy (1 Äq. = 2 l) bei 11° gelöst .	+19,0 cal.
2. AgCl ausgewaschen, nach 48 Stunden der Ruhe	+18,8 „
3. AgCl gefällt und sogleich in 4 KCy (1 Äq. = 2 l) gelöst . . .	+20,3 „
4. AgCl bei 200° getrocknet	+20,9 „
5. AgCl krystallisiert (Debray) alt	+20,6 „
6. AgCl krystallisiert, ebenfalls alt, andere Darstellung . . .	+20,3 „
7. AgCl krystallisiert, frisch	+20,5 „.

Das Verhalten ist also dem des Jodsilbers entsprechend. Man hat ferner

Ag + Cl = AgCl amorph oder krystallisiert . . . . . . +29,2 cal.

Versuche mit Silbercyanid.

Das frisch gefällte Silbercyanid wurde mit einem anderen Präparate, welches 48 Std. lang aufbewahrt war, als identisch befunden. Man hat:

Ag + Cy = AgCy amorph . . . . + 3,6 cal.

Versuche mit Silberbromid. Dasselbe verhält sich wie das Jodid:

KBr (1 Äq. = 2 l) gesetzt zu NO_6Ag (1 Äq. = 8 l) entwickelt bei 11°	+20,7 cal.
NO_6Ag (1 Äq. = 2 l) gesetzt zu KBr (1 Äq. = 8 l) entw. im Anfange	+17,4 „.

Die Wärmeentwickelung steigt nach einigen Minuten bis auf +20,4 oder +20,6 cal, wenn man sie auf die gleiche Verdünnung bezieht. Der Unterschied zwischen Anfangs- und Endzustand ist +3,0 cal.

1. AgBr gefällt und in 4 KCy (1 Äq. = 2 l) aufgelöst . . .	+15,6 cal.
2. AgBr bei 200° getrocknet	+16,0 „
3. AgBr krystallisiert, frisch bereitet	+15,8 „.

Man hat hiernach:

Ag + Br flüssig = AgBr krystallisiert: +23,7 cal; AgBr amorph
von +20,7 bis +23,7 cal.

Um die Erscheinung noch genauer zu studieren, wurde das Silberjodid nicht durch Wechselzersetzung, sondern durch einfache Abscheidung aus einem Doppelsalze mittels Wasser dargestellt:

1. AgJ,3KJ,HO krystallisiert, mit Wasser bei 12° behandelt, absorbiert	—15,7 cal.
Der Niederschlag wieder in 12 KCy (1 Äq. = 2 l) gelöst entwickelt	+11,8 „.

Die beständige Form des Silberjodids würde +10,2 cal entwickelt haben; es ergiebt sich hiernach ein Überschuſs von +1,6 cal, was auf einen bestimmten Zustand des Silberjodids in dem Momente seiner Abscheidung von dem Doppelsalze hinweist.

2AgJ,3KJ,HO krystallisiert, mit Wasser behandelt	—16,0 cal.
Nach zwei Minuten entwickeln sich noch nachträglich	+ 0,7 „.
Dann in 12KCy gelöst	+20,0 oder 10,0 cal × 2.

Das Jodid hatte also nach Ablauf von zwei Minuten seine definitive Stabilität angenommen. Es wurde eine groſse Menge anderer Versuche mit ähnlichem Resultat ausgeführt. Diese Zahlen geben zu interessanten Bemerkungen Veranlassung.

Bezieht man nämlich die bei der Zersetzung der Kaliumsilberdoppelsalze durch Wasser auf den Endzustand des Silberjodids, so findet man für das erste Salz: — 14,1 cal und für das zweite: — 15,3 cal. Nun absorbiert die Auflösung von reinem Jodkalium (3KJ) in derselben Menge Wasser und bei derselben Temperatur nach des Vf.'s Messungen — 15,96 cal. Es folgt daraus, daſs die Verbindung des festen Jodkaliums mit beständigem Silberoxyd selbst bei der Verbindung mit Wasser Wärme absorbieren muſs. So verhält es sich wenigstens, wenn man den Endzustand des Jods ins Auge faſst. Da aber die Bildung des Doppeljodids durch direkte Synthese erfolgt, so würde in der Wärmeabsorption ein Widerspruch liegen, wodurch man zu der Schluſsfolgerung geführt wird, daſs das Silberjodid, welches an der Bildung der Doppelverbindung teilnimmt, nicht in seinem Endzustande, sondern in einem anderen Zustande sich befindet, welcher in derselben Weise von jenem verschieden ist, wie die aufeinanderfolgenden Zustände bei der Fällung. Nimmt man nun an, daſs der Zustand, mit dem das Jodsilber in die Verbindung eintritt, dem Anfangszustand, welcher bei der Fällnng erhalten wird, entspricht, so würde

daraus eine Bildung des Doppelsalzes AgJ, 3KJ, HO unter Wärmeentwickelung resultieren, und zwar von + 4,7 cal.

Die Bildung der Verbindung 2AgJ, 3KJ, 2HO würde sogar + 12,5 entwickeln, anstatt — 0,7. Dies alles steht mit den Gesetzen der Thermochemie im vollen Einklang.

Der Vf. erinnert an die Synthese des Acetylens- und des Schwefelkohlenstoffs, wobei er bereits ähnliche theoretische Betrachtungen angestellt hat. Der durch pyrogene Zersetzung von Schwefelkohlenstoff abgeschiedene Kohlenstoff befindet sich zum Teil im Zustande des Graphits, selbst dann, wenn man zur Darstellung der Verbindung Holzkohle benutzt hat. Ebenso wird durch den elektrischen Bogen, in dem Momente wo dieser die direkte Verbindung von Kohlenstoff und Wasser bewirkt, der Kohlenstoff zum Teil in Gas, zum Teil in einen mit besonderen Eigenschaften begabten Graphit umgewandelt. Die Synthese dieser Verbindungen, sowie der Silberdoppeljodide geschieht unter der Mitwirkung von Energien verschiedener Ordnung; die einen sind den eigentlich chemischen Wirkungen entlehnt und bewirken unter Wärmeentwicklung die Verbindung der in passenden Zuständen befindlichen Composanten; die anderen entstammen calorischen oder elektrischen Wirkungen und verwandeln zuvor die Composanten in passende isomere Modifikationen; sie veranlassen durch die Bildung solcher neuen Zustände regressive Transformationen, welche mit den Dissociationen vergleichbar sind. Der Vf. hat diesen regressiven Charakter der Metamorphosen durch das Studium der Gleichgewichtszustände, welche bei der Synthese des Acetylens und des Schwefelkohlenstoffs eintreten, zur Evidenz gebracht; dieselben finden sich bei den Doppeljodiden wieder.

Die successiven Umwandlungen des Silberjodids, welche durch Fällung mittels Jodkalium dargethan sind, führen zu anderen, nicht minder wichtigen Bemerkungen, denn alle diese Umwandlungen vollziehen sich in amorphem Zustande; während der Übergang des amorphen Endzustandes in den krystallinischen von keiner wahrnehmbaren Wärmetönung begleitet ist, sodaſs man annehmen muſs, daſs die Summe der bei letzterem Übergang vollzogenen Arbeiten gleich Null ist. Gerade dasselbe wurde vom Vf. früher schon für den Übergang des amorphen in den oktaedrischen Schwefel nachgewiesen. Ferner zeigt sich dasselbe in der organischen Chemie stets dann, wenn gewisse Körper in einen isomeren Zustand von gleicher chemischer Funktion übergehen, wogegen beträchtliche Wärmeentwickelung im allgemeinen stets dann eintritt, wenn die Umwandlung mit einer Änderung der Kondensation (Polymerie) oder einer Änderung der chemischen Funktion bei gleichbleibender Condensation erfolgt. Man wird hiernach zu dem Schluſs geführt, daſs die exothermischen Änderungen im Zustande des Silberjodids entweder einer Polymerisation oder einer wirklichen Änderung der chemischen Funktion entsprechen. Durch diese Änderung würde das Silberjodid aus einer den alkalischen Jodiden ähnlichen Konstitution zu einer solchen übergeführt werden, in welcher es mit dem Quecksilberjodid oder mit den eigentlichen Metallsalzen vergleichbar ist. Die Verschiedenheit der alkalischen Haloidsalze mit den entsprechenden Verbindungen des Bleies, Quecksilbers und Silbers ergiebt sich in der That aus der Umkehrung der Wärmemenge, welche durch die Verbindung der Oxyde dieser zwei Metallgruppen mit den Oxy- und Hydrosäuren entwickelt werden. Beide Arten von Säuren entwickeln fast die gleiche Wärmemenge, wenn sie sich mit alkalischen Basen in gelöstem Zustande verbinden, während die Hydrosäuren bei ihrer Verbindung mit Blei, Quecksilber und besonders mit Silber beträchtlich mehr Wärme entwickeln, als die Oxysäuren. (C. r. **93.** 870—876. [28.*] Nov. 1881.)

N. Kajander, *Zur Frage der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.* Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren von der Konzentration der letzteren. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 457—79. Kiew, chem. Univ.-Laborat. Nov. [Jan.] 1881.)

M. Goldstein, *Das Gesetz Avogadro's.* Antwort an N. Ljubavin (**81.** 17 u. 241.) (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 380—83. Mai 1881.)

H. Schröder, *Ermittelung der Volumkonstitution fester Verbindungen,* wenn diejenige der nämlichen Körper im flüssigen Zustande bekannt ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2516 bis 2520. 28. [9.] Nov. 1881. Karlsruhe.)

H. Schröder, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der chemischen Konstitution der Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2513—16. 28. [7.] Nov. 1881. Karlsruhe.)

H. Schröder, *Untersuchungen über die Volumkonstitution flüssiger Verbindungen.* Fortsetzung von **81.** 97. (Wied. Ann. **14.** 656—92. Dez. 1881.)

Richard Pribram und **Handl,** Über die *spez. Zähigkeit der Flüssigkeiten und Beziehung zur chemischen Konstitution.* III. Abhandlung. (Monatsh. f. Chem. **2.** 643—715. Nov. 1881.)

H. Kolbe, *Meine Beteiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie.* (Journ. prakt. Chem. **24.** 374—425. Leipzig.)

M. M. P. Muir, *Vorlesungsversuch über den Einfluſs der Zeit, Temperatur und*

Masse. Drei Bechergläser, enthaltend 100 ccm kaltes Wasser, 100 ccm Wasser von 90 bis 100° und 500 ccm kaltes Wasser wurden neben einander gestellt; in jedes bringt man einige Tropfen einer Lösung von BiJ_3 in HJ. Im ersten Glase wird braunes BiJ_3 niedergeschlagen, in dem zweiten krystallinisches BiOJ, in dem dritten dasselbe, aber in geringerer Menge. Der braune Niederschlag in dem ersten geht allmählich in BiOJ über, doch kann wieder das umgekehrte Verhältnis hergestellt werden, wenn man starke HJ zusetzt. (Chem. N. **44.** 237. 11. [3.] Nov. 1881; J. Chem. Soc. **41.** 4.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

E. Schulze, Über *stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile.* Der Vf. gab auf der Naturforscherversammlung zu Salzburg unter gleichzeitiger Vorweisung einer Anzahl von Präparaten einen Überblick über die nicht eiweißsartigen Stickstoffverbindungen, welche er und seine Mitarbeiter aus vegetabilischen Futtermitteln, aus Keimpflanzen u. s. w. haben abscheiden können. Er erwähnte zunächst des in den Pflanzen so verbreiteten Asparagins, welches aus den Extrakten leicht zu gewinnen ist, weil es auch aus sehr unreinen Lösungen in gut ausgebildeten Krystallen sich ausscheidet. Das *Glutamin,* dessen Vorhandensein im Saft der Runkelrüben und in Kürbiskeimlingen aus dem Umstande erschlossen ist, dafs der Rübensaft, sowie Extrakte aus den genannten Keimpflanzen nach dem Kochen mit Salzsäure Glutaminsäure liefern, hat der Vortragende bis jetzt nicht zu isolieren vermocht; es ist also noch immer fraglich, ob jenes Amid wirklich — wie man vermuten darf — ein Homologes des Asparagins ist.

Von den in den Pflanzensäften vorkommenden Amidosäuren ist *Tyrosin* wegen seiner Schwerlöslichkeit am leichtesten zur Abscheidung zu bringen; Präparate davon, welche aus Kürbiskeimen und Kartoffelsaft gewonnen waren, wurden vorgezeigt (zur Darstellung aus Kartoffelsaft wurde der letztere vom Eiweifs befreit, dann der Dialyse unterworfen; die Diffusate lieferten nach dem Eindunsten auf ein geringes Volum neben Asparagin Krystallisationen von Tyrosin).

Viel schwieriger als Asparagin und Tyrosin sind *Leucin* und Homologe desselben aus den Pflanzenextrakten zu gewinnen, weil diese Körper in unreinem Zustande (im Gemenge mit anderen Stoffen) eine ganz andere Löslichkeit zeigen als nach der Reinigung; ferner scheiden sich diese Körper aus den Extrakten anfangs nicht in ihren gewöhnlichen Formen, sondern als unkrystallinische Massen aus. (Proben der Rohprodukte wurden vorgezeigt.) Besser als aus den wässerigen Pflanzenextrakten gewinnt man sie aus den weingeistigen Auszügen — zur Reinigung der Rohprodukte ist Umkrystallisieren aus ammoniakhaltigem Weingeist ein vorzügliches Mittel.

Besonderes Interesse kann eine vom Vortragenden aus Lupinenkeimlingen erhaltene Amidosäure in Anspruch nehmen, welche nach der Formel $C_9H_{11}NO_2$ zusammengesetzt ist, bei der Oxydation Benzoësäure liefert und demnach wahrscheinlich eine *Phenylamidopropionsäure* ist. Zur Darstellung derselben wurden getrocknete und geriebene Lupinenkeimlinge mit 90 prozentigem Weingeist ausgekocht, die Extrakte nach dem Verjagen des Alkohols durch Ausfällung mit Bleiessig gereinigt, dann auf ein geringes Volum eingedunstet. Nach einigem Stehen schieden sich krümlige Massen aus, sehr ähnlich dem unreinen Leucin, welche durch Umkrystallisieren aus ammoniakhaltigem Weingeist gereinigt und zugleich von etwas beigemengtem Asparagin befreit wurden. Die so gewonnene Substanz wurde in heifsem Wasser gelöst und die Lösung mit Kupferoxydhydrat gesättigt. Noch vor dem Erkalten schied sich ein krystallinisches Kupfersalz aus, welches im wesentlichen aus der Kupferverbindung der obengenannten Amidosäure bestand, während Kupfersalze anderer Amidosäuren in Lösung blieben. Die daraus wieder abgeschiedene Amidosäure wurde durch Umkrystallisieren gereinigt; man erhält sie so in glänzenden, durchsichtigen Blättchen.

Beim Erhitzen in einem Glasröhrchen zerfallen dieselben unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure in einen geschmolzenen, krystallinisch erstarrenden Rückstand und ein öliges, beim Erkalten gleichfalls krystallinisch werdendes Destillat. Das letztere Produkt ist das Carbonat einer Base, welche die Formel $C_8H_{11}N$ besitzt, bei der Oxydation Benzoësäure liefert und vielleicht ein Homologes des Benzylamins ist. Der Vortragende zeigt dann, dafs der als Phenylamidopropionsäure zu bezeichnende Körper in naher Beziehung zu dem von Schützenberger unter den Zersetzungsprodukten des Albumins aufgefundenen *Tyroleucin* (= $C_{14}H_{22}N_2O_4$) steht; diese Substanz liefert nämlich nach Schützenberger's Angaben die gleichen Zersetzungsprodukte, aufserdem aber noch Amidovaleriansäure. Schützenberger hat die Vermutung ausgesprochen, dafs Tyroleucin eine Verbindung von Amidovaleriansäure mit einem nach der Formel $C_9H_{11}NO_2$ zusammengesetzten Körper sei; vermutlich ist dies richtig und der Körper $C_9H_{11}NO_2$ identisch mit der oben erwähnten Phenylamidopropionsäure.

Aus jungen Platanenblättern, welche an vom Stamme abgetrennten und in Wasser gestellten Zweigen sich entwickelt hatten (wobei sie nach BORODIN's Untersuchungen reich an Eiweifszersetzungsprodukten werden), erhielt der Vortragende neben Asparagin einen stickstoffreichen Körper, welcher die Zusammensetzung des *Allantoins* (= $C_4H_6N_4O_3$) besitzt und auch in seinem chemischen Verhalten eine solche Übereinstimmung mit Allantoin zeigt, dafs er für identisch mit letzterem erklärt werden kann (bei der Zersetzung durch Alkalien liefert er Ammoniak und Oxalsäure, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Harnstoff). Die Darstellungsweise dieser Substanz aus den Platanenblättern war einfach; die letzteren wurden getrocknet, zerrieben und mit heifsem Wasser extrahiert, die Extrakte durch Ausfällung mit Bleiessig gereinigt, vermittels Schwefelwasserstoff vom überschüfsigen Blei befreit und dann zur Krystallisation verdunstet.

Man erhält so das Allantoin gemengt mit Asparagin; das letztere läfst sich durch fraktionierte Krystallisation oder auch durch Überführung in die Kupferverbindung beseitigen.

Schliefslich bespricht der Vortragende kurz die stickstoffhaltigen Körper, welche bei Ausfüllung der Pflanzenextrakte mit Phosphorwolframsäure in die Niederschläge eingehen. Erstens können sich unter denselben Peptone vorfinden, deren Quantität jedoch nach den Beobachtungen des Vortragenden in der Regel nur eine höchst geringe ist, ferner Alkaloide und verwandte Stoffe, endlich Xanthinkörper (deren Vorkommen in Keimpflanzen u. s. w. durch G. SALOMON nachgewiesen worden ist) und Ammoniaksalze. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Salzburg 1881. 83—84.)

Fraktionierte Destillation

von

FREDERIK D. BROWN.

(Schlufs.)

Versuch	Zahl der Fraktionen	Temperatur im Helm T	Temperatur des Dampfes T_2 (korr.)	Spez. Gew. reduz. auf 20° und korrigiert für den leeren Raum	Prozentgehalt der Fraktionen an Alkohol
A	I.	77,67	78,40	0,82052	89,05
	II.	"	"	0,82026	89,15
	III.	"	"	0,82006	89,22
	IV.	"	"	0,81963	89,38
	V.	"	"	0,81926	89,56
	Mittel	"	"	0,81995	89,27
B	I.	81,97	81,64	0,85142	76,80
	II.	82,02	81,78	0,85218	76,49
	III.	82,23	81,99	0,85318	76,08
	Mittel	82,07	81,80	0,85226	76,46
C	I.	86,77	86,53	0,87762	65,84
	II.	86,82	86,54	0,87752	65,88
	Mittel	86,80	86,54	0,87757	65,86

Die Zahlen in der letzten Kolumne dieser Tabelle zeigen, dafs auch in diesem Falle die Zusammensetzung des Destillates nicht variiert, wenn die Temperatur im Helme konstant bleibt. Allerdings steigt beim ersten Versuche A der prozentische Gehalt des Destillates an Alkohol mit der fortschreitenden Destillation um ein Geringes, doch rührt dies nur daher, dafs der kondensierende Einflufs der Kühlschlange im Helme auf den aufsteigenden Dampf um so wirkungsvoller wird, je schwächer die Destillation sich gestaltet. Bei dem zweiten Versuche B steigt die Temperatur etwas und infolge dessen vermindert sich der prozentische Gehalt der Fraktionen an Alkohol; trotzdem ist im allgemeinen die Konstanz des Destillates

zweifellos. Es bleibt nur noch übrig, zu untersuchen, ob der 76,46 prozentigen Alkohol enthaltende Dampf, welcher in das Kühlrohr eintritt, wenn die Temperatur des Helmes 81,80° beträgt, in seiner Zusammensetzung identisch mit demjenigen ist, welcher sich aus einer bei 81,80° siedenden Alkohol- und Wassermischung entwickelt, und ebenso für den dritten Versuch *C*.

Die Zusammensetzung des Dampfes von Alkoholen verschiedener Stärke, zugleich mit den Siedepunkten solcher Gemische ist durch Gröning und mehrere andere Forscher bestimmt worden. Die Abweichungen in den Angaben derselben sind aber so grofs, dafs Vf. sich veranlafst gesehen hat, eigene Versuche darüber auszuführen. Es wurden zwei Destillationen ausgeführt und die Fraktion 81,80° besonders aufgefangen. Das spezifische Gewicht des bei dieser Temperatur übergehenden Destillates ergab sich aus dem ersten Versuche = 0,85258; dies entspricht einem Gehalte von 76,32 p. c. Alkohol, welcher gut zu der oben erhaltenen Zahl 76,46 stimmt. Es wurden nun zwei andere Destillationen ausgeführt, bei welchen die Fraktion 86,50 gesammelt wurde; die entsprechenden Dichten waren 0,87752 und 0,87756, im Mittel also 0,87754, entsprechend 65,88 p. c. Alkohol, welches genau diejenige Alkoholmenge ist, welche beim Versuche *C* nach der obigen Tabelle erhalten wurde. Es kann daher kein Zweifel sein, dafs die Zusammensetzung des bei einer bestimmten Temperatur des Helmes erhaltenen Destillates auch hier genau mit der Zusammensetzung der Flüssigkeitsmischung übereinstimmt, welche bei der Temperatur des Helmes siedet.

Ein Flüssigkeitsgemisch, welches von der höher siedenden Substanz eine unendlich kleine Menge enthält, mufs um sehr wenig höher sieden, als die Flüssigkeit mit dem niedrigeren Siedepunkte für sich allein, und ihr Dampf kann nur aus letzterer bestehen. Wenn man demnach den Helm auf dieser Temperatur enthält, so mufs man nach dem obigen Gesetze ein Destillat erhalten, welches nur aus der flüchtigeren Substanz besteht, wie auch immer die Zusammensetzung der Mischung in dem Destillationsgefäfse sein mag; es müfste sich demnach auf diese Weise eine vollständige Trennung der beiden Flüssigkeiten durch eine einzige Operation erreichen lassen. Um zu sehen, ob diese Ableitung aus dem Gesetze sich praktisch bewahrheitet, wurde eine Anzahl von Destillationen mit verschiedenen Flüssigkeitsgemischen ausgeführt, indem man die Temperatur des Helmes immer so regulierte, dafs sie mit dem Siedepunkt des flüchtigeren Bestandteiles übereinstimmte.

Schwefelkohlenstoff und Benzol. Durch frühere Versuche hat Vf. gezeigt, dafs ein Destillat mit 98 p. c. CS_2 erhalten werden kann, selbst wenn die Mischung nur 25 p. c. davon enthält.

Benzol und seine Homologen. Ebenso wurde früher gezeigt, dafs ein für den praktischen Gebrauch hinreichend reines Benzol aus einem schlechten Rohmateriale erhalten werden kann, wenn man die Temperatur des Helmes auf 80,5° erhält.

Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid. Es wurden zwei Versuche mit solchen Gemischen ausgeführt, wobei man die Temperatur des Helmes so niedrig als möglich erhielt, ohne die Destillation ganz zu unterbrechen. Enthielt das Gemisch 63 p. c. CS_2, so gewann man bei einer Temperatur des Helmes von 47,1° ein Destillat von 97,3 p. c. an CS_2; aus einem Gemische von 55 p. c. CS_2 wurde bei einer Helmtemperatur von 47,5° ein Destillat von 95,9 p. c. CS_2 gewonnen. Man hätte wohl noch bessere Resultate erhalten können, da bei diesen Versuchen die Temperatur des Helmes beträchtlich höher gehalten wurde, als die Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes, 46,5°; allein die Destillation würde bei weiterer Erniedrigung dieser Temperatur gar zu langsam und praktisch unausführbar geworden sein. Übrigens beziehen sich die Zahlen auf Moleküle und nicht auf Gewichtsprozente; sie würden sich für letztere auf 98,6, resp. 98,0 umrechnen.

Kohlenstofftetrachlorid und Toluol. Es wurden zwei Destillationen ausgeführt. In der ersten enthielt das Flüssigkeitsgemisch 70,2 p. c. CCl_4, und das Destillat bei einer Helmtemperatur von 76,6° zeigte einen Gehalt von 98,83 p. c. CCl_4, bei dem zweiten Versuche enthielt das Flüssigkeitsgemisch 51,4 p. c. CCl_4, und die Temperatur des Helmes mufste auf 79° erhöht werden, ehe eine erwähnenswerte Menge überdestillierte. Zwischen dieser Temperatur und 80° aber wurde eine reichliche Quantität des Destillates gesammelt, dessen Gehalt an CCl_4 96 p. c. betrug. Diese Zahlen, sowie die folgenden sind Gewichtsprozente.

Benzol und Dibromäthan. Auch hier wurden zwei Destillationen ausgeführt; die erste mit einem Gemische von 55,7, die zweite mit einem solchen von 65,1 p. c. Benzol. Die Temperatur des Helmes betrug 80°, und die übergehenden Flüssigkeiten enthielten 99,7, resp. 99,8 p. c. Benzol.

Diese Versuche zeigen, dafs es möglich ist, durch eine einzige Destillation eine Flüssigkeit zu erhalten, welche fast gänzlich frei von dem höher siedenden Bestandteile ist, wenn man nur die Temperatur des Helmes möglichst erniedrigt. Hierdurch ist die allgemeine Giltigkeit des obigen Gesetzes bestätigt. In der Praxis aber ist doch dessen Anwendung eine beschränkte, weil bei Gemischen, welche relativ sehr reich an dem höher siedenden Bestandteile sind, aufserordentlich grofse Mengen in der Kühlschlange des Helmes kondensiert werden und zurückfliefsen, wodurch viel Zeit und Brennmaterial aufgewendet werden mufs.

Alle bisher betrachteten Flüssigkeitsgemische gehören einer und derselben Klasse an, indem sie nur aus Substanzen bestehen, welche sich in allen Verhältnissen mischen und zwischen denen eine chemische Wirkung nicht stattfindet. Bei Flüssigkeiten dagegen, welche sich nicht mischen, ist der Siedepunkt wie bekannt niedriger, als der eines jeden Bestandteiles; ebenso ist der Siedepunkt verschiedener anderer Gemische, in welchen der eine Bestandteil ein Alkohol oder eine andere Hydroxyl oder Methoxyl enthaltende Substanz und der andere Bestandteil ein Kohlenwasserstoff, oder im allgemeinen eine Substanz ist, die kein Hydroxyl enthält, oft niedriger, als der eines jeden Bestandteiles. Wenn dies der Fall ist, so ist es evident, dafs, sobald die Temperatur des Helmes auf dem Siedepunkte der flüchtigeren Substanz erhalten wird, diese letztere nicht allein übergeht; im Gegenteile wird das Destillat die Zusammensetzung des Dampfes haben, welcher aus einer Mischung, die bei dieser Temperatur siedet, entwickelt wird. Dafs eine solche Mischung existieren mufs, ist klar, wenn man bedenkt, dafs der Siedepunkt kontinuierlich mit der Zusammensetzung des Gemisches variiert und dafs einige Gemenge einen niedrigeren Siedepunkt haben, als der flüchtigste Anteil.

Als Beispiel hierfür nimmt Vf. Gemenge aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol, resp. Essigäther.

Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Absoluter Äthylalkohol, sorgfältig über Kalk rektifiziert, besafs das spezifische Gewicht 0,79079, was einem Gehalte von 0,8 p. c. Wasser entspricht; das spezifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffes ist 1,26575. Da die Volumänderung beim Mischen von Alkohol mit Schwefelkohlenstoff unbekannt ist, so mufs man sich mit der Annahme begnügen, dafs eine solche Änderung nicht stattfindet. In diesem Falle läfst sich der Prozentgehalt eines solchen Gemenges an Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung

$$x = \frac{100\, D_1\, (D - D_2)}{D\, (D_1 - D_2)}$$

berechnen, wo D die Dichte des Gemisches, D_1 die Dichte des Schwefelkohlenstoffes und D_2 die Dichte des Alkohols ist.

Der Mantel des Helmes wurde für diesen Fall mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, welcher bei gewöhnlichem Luftdrucke siedete, und zwei Reaktionen A und B wurden ausgeführt.

A. Das Gemisch in der Retorte enthielt beim Anfange der Destillation 36,6 p. c. CS_2 und am Ende 2,6 p. c.; das Destillat wurde in drei Fraktionen gesammelt, welche 87,1, resp. 87,4 und 87,2 p. c. Schwefelkohlenstoff enthielten.

B. Bei der zweiten Destillation wurde die Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Retorte nicht bestimmt; eine grofse Fraktion des Destillates wurde gesammelt und ihr Gehalt = 87,4 p. c. Schwefelkohlenstoff gefunden.

Schwefelkohlenstoff und Essigäther. Der Essigäther war durch fraktionierte Destillation gereinigt und getrocknet worden, wurde jedoch nicht völlig rein; seine Dichte bei 20° betrug 0,88607. Der Helm war mit Schwefelkohlenstoff gefüllt und zwei Fraktionen wurden gesammelt mit einem Gehalte von 72,7, resp. 72,4 p. c. CS_2.

Diese Versuche genügen, um das verschiedene Verhalten solcher Gemische zu zeigen.

Alkohol und Wasser. Wenn ein Alkohol-Wassergemisch destilliert und die Temperatur des Helmes allmählich gesteigert wird, so tritt nicht eher Destillation ein, als bis das Thermometer 78° zeigt. Erhält man dann den Helm auf dieser Temperatur, so zeigt das Destillat die gleichmäfsige Zusammensetzung von 90,7 p. c. Alkohol; es ist demnach unmöglich, absoluten Alkohol auf diesem Wege zu erhalten und zwar liegt die Ursache hierfür augenscheinlich darin, dafs ein wässeriger Alkohol von 90,7 p. c. beim Sieden einen Dampf von gleicher Zusammensetzung giebt.

Es erübrigt nun noch, die verschiedenen, in dieser Abhandlung beschriebenen Erscheinungen zu erklären, um insonderheit das oben ausgesprochene Gesetz zu verstehen.

Auf den ersten Blick erscheint es fast unglaublich, dafs, wenn ein Gemisch von zwei Dämpfen durch eine Röhre geleitet wird, welche gerade heifs genug ist, um die Kondensation des einen Dampfes zu verhüten, dieser Dampf, und zwar nur dieser, aus dem anderen Ende der Röhre austritt. Wenn ein Luftstrom durch eine Röhre geleitet wird, deren Wände mit Benzol oder einer anderen flüchtigen Flüssigkeit befeuchtet sind, so nimmt er, wie bekannt, eine Menge Dampf von dieser Substanz auf, welche von der Dampfspannung derselben und demnach von der Temperatur abhängt.

Warum entweicht nun Schwefelkohlenstoff aus einer solchen Röhre völlig frei von Benzol?

Die Antwort mufs, wie es scheint, in der verschiedenen Einwirkung der Moleküle des Benzols auf die der Luft und des Schwefelkohlenstoffes gesucht werden. Dafs eine solche Differenz besteht, wird aus der Thatsache klar, dafs Gemenge von CS_2 und C_6H_6 von jedem beliebigen Siedepunkte zwischen 46,5° und 80,2° hergestellt werden können, während es kein Gemenge von Benzol und Luft giebt, welches seinen Siedepunkt zwischen 0° und 80° hat. Nun ist es für Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, charakteristisch, dafs keine Gemenge derselben existieren, welche eine steigende Reihe von Siedepunkten zeigen, da ein Gemisch von solchen Flüssigkeiten für alle Verhältnisse seiner Bestandteile den gleichen Siedepunkt zeigt.

Man kann daher annehmen, dafs Luft und Benzol, oder besser gesagt, Stickstoff oder Sauerstoff und Benzol Substanzen sind, welche sich in flüssigem Zustande

nicht mischen, und diesem Faktum kann man das abweichende Verhalten zuschreiben, wenn ein Gemenge von Luft und Benzoldämpfen durch eine Röhre strömt.

Wenn eine Mischung von zwei Flüssigkeiten, welche sich in allen Verhältnissen mischen, zum Sieden erhitzt wird, so entweicht, wie oben wiederholt gezeigt worden ist, ein Gemisch von Dämpfen, welches die beiden Bestandteile in einem gewissen Verhältnisse enthält, während zugleich die Mischung des Flüssigkeits- und des Dampfgemenges zu einander in einer bestimmten Relation steht und sich in einem gewissen Gleichgewichtszustande befindet. Wenn eine unendlich kleine Menge Wärme einer solchen Mischung zugeführt wird, so vermehrt sich das Dampfgemenge, und wenn andererseits eine ebenso kleine Menge Wärme wieder entzogen wird, so vermehrt sich infolge der eintretenden Kondensation das Flüssigkeitsgemenge. Auf dieser reziproken Beziehung zwischen Flüssigkeit und Dampf beruht die Wirkung des Helmes bei der fraktionierten Destillation.

Um dies klar zu machen, möge man sich ein Gemenge zweier Flüssigkeiten A und B denken, deren Siedepunkte t_1, resp. t_2 sind, während der Siedepunkt des Gemisches δ und die des Helmes T beträgt, so daſs $t_1 < T < \delta < d_2$ ist. Wenn der gemischte Dampf, welcher sich aus der Flüssigkeit in dem Destillationsgefäſse entwickelt, in das Schlangenrohr des Helmes aufsteigt, so sinkt seine Temperatur nach und nach von δ auf T. Man denke sich nun diesen Zeitraum in n sehr kleine Intervalle geteilt. Während des ersten Intervalles muſs durch die Kondensation von etwas Dampf eine kleine Menge Flüssigkeit entstehen, welche dieselbe Zusammensetzung wie die in dem Destillationsgefäſse hat, da die flüssige Mischung in allen gewöhnlichen Fällen ärmer an A als der sich entwickelnde Dampf ist, so hinterbleibt nach der Kondensation ein Dampf, welcher reicher an A ist. Während des zweiten Abkühlungs-Intervalles wird dieses Dampfgemenge abermals teilweise kondensiert und giebt eine sehr kleine Menge einer Flüssigkeit, welche die diesem Dampfgemenge entsprechende Zusammensetzung hat (s. o. S. 75 Note). Während dieser zweiten Periode nimmt also der Gehalt des aufsteigenden Dampfes abermals zu und so fort für jede folgende Periode, bis das Gasgemenge eine Zusammensetzung erlangt hat, wie dasjenige, welches sich aus einer Flüssigkeitsmischung von dem Siedepunkte T entwickelt, oder mit anderen Worten, bis der Dampf so reich an A geworden ist, daſs eine fernere Kondensation nicht mehr stattfindet; er steigt dann unverändert in dem Rohre auf und tritt in den Kühler. Wenn $t_1 = T$ ist, so ist es klar, daſs der Prozeſs der Kondensation und kontinuierlichen Anreicherung mit A so lange fortgeht, bis der letztere Dampf für sich allein übergeht, denn jedes Dampfgemisch, welches auch eine noch so kleine Menge von B enthält, würde eine partielle Kondensation in einem Rohre erleiden, dessen Temperatur t_1 ist.

In dem Falle von Alkohol und Wasser destilliert ein Gemenge, welches 90 p. c. Alkohol enthält, unverändert über, indem der Dampf und die entsprechende Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung haben. Wenn demnach die aufsteigenden Dämpfe diese Zusammensetzung erreicht haben, veranlaſst jede weitere Kühlung eine totale Kondensation, eine weitere Anreicherung kann demnach nicht stattfinden, und das Destillat kann nie mehr als 90 p. c. Alkohol enthalten. (Journ. Chem. Soc. **39**, 517—32. Oktober 1881.)

Kleine Mittheilungen.

Produktion der Bergwerke und Salinen des preufsischen Staates im Jahre 1880.

Produkte	Menge der Produktion Tonnen	Wert der Produktion Mark
I. Bergwerksproduktion.		
1. Mineralien und Bitumen.		
Steinkohlen	42 172 944	210 617 066
Braunkohlen	9 874 888	30 165 766
Asphalt	29 000	290 000
Erdöl	256	51 200
2. Mineralsalze.		
Steinsalz	165 075	962 274
Kainit	118 219	1 442 948
Andere Kalisalze	282 254	2 631 460
Bittersalze	1 251	8 635
Boracit	80,100	39 832
3. Erze.		
Eisenerze	3 679 319,531	25 131 726
Zinkerze	631 826,528	11 908 953
Bleierze	142 873,538	18 165 888
Kupfererze	473 294,957	11 726 485
Silber- und Golderze	3	48 111
Quecksilbererze	29,140	699
Kobalterze	47,578	11 895
Nickelerze	157 809	14 913
Antimonerze	51,875	6 211
Arsenikerze	695	41 734
Manganerze	9 753,101	336 098
Schwefelkies	112 238,359	1 163 522
Sonstige Vitriol- und Alaunerze	18 253,530	22 929
II. Gewinnung von Salzen aus wässeriger Lösung.		
Kochsalz (Chlornatrium)	244 998,522	5 966 845
Chlorkalium	36 905,317	4 188 729
Chlormagnesium	2 005	60 150
Schwefelsaure Alkalien:		
a. Glaubersalz	36 295,157	2 059 006
b. Schwefelsaures Kali	8 629,379	1 634 403
c. Schwefelsaure Kalimagnesia	2 630,040	82 350
Schwefelsaure Magnesia	7 890,216	41 290
Schwefelsaure Erden:		
a. Schwefelsaure Thonerde	4 316,099	461 754
b. Alaun	2 653,432	384 585
III. Hüttenproduktion.		
Roheisen:		
a. Holzkohlenroheisen	32 097,141	4 052 892
b. Steinkohlen- und Coaks-Roheisen	2 015 992,448	125 808 127
c. Roheisen, erblasen mit gemischtem Brennstoffe	4 582	300 842
Zink (Blockzink)	99 490,058	33 812 750

Produktion	Menge der Produktion Tonnen	Wert der Produktion Mark
Blei:		
a. Blockblei	79 337,062	23 409 289
b. Glätte	2 548,524	696 505
Kupfer:		
a. hammergares Block- u. Rosettenkupfer .	13 604,056	18 142 426
b. Schwarzkupfer zum Verkauf . . .	0,865	952
c. Kupferstein	987,662	292 500
Silber (Reinmetall) kg	138 939,28	21 345 059
Gold kg	316,16	881 622
Nickel:		
a. Reines Nickelmetall	102,804	514 686
b. Nickelrohstein	2,500	300
Blaufarbwerkprodukte	17,500	350 000
Kadmium (Kaufware) kg	3 327,25	30 256
Antimon:		
a. Antimon-, Zinn- und Bleilegierungen .	239,636	113 670
b. Antimonmetall	25	65 000
Mangankupfer	1,740	8 140
Uranpräparate kg	337,70	10 700
Arsenikalien	265,475	60 182
Schwefel	1 529,632	175 433
Schwefelsäure:		
a. Englische	105 176,360	5 878 759
b. Rauchendes Vitriolöl	1 108,489	44 340
Vitriol:		
a. Eisenvitriol	2 672,183	131 065
b. Kupfervitriol	2 555,892	1 010 337
c. Gemischter Vitriol	76,339	13 000
d. Zinkvitriol	464,100	49 925
e. Farbenerden	127,170	8 250

(Österr. Ztschr. **29**. 562. 22. Okt. 1881.)

Inhalt: Berthelot, Isomere Zustände der Haloidsalze 85. — Brauner, P., Begriff des periodischen Gesetzes der Elemente 84. — Brown, F. D., Fraktionierte Destillation 90. — Engel, R., und A. Moitessier, Ammoniumcarbamat 83; Dissociation des Ammoniumsulfhydrates 84. — Fischer, M., Chemische Verwandtschaft 81. — Goldstein, M., Gesetz Avogadro's 88. — Isambert, Dampfspannung des Ammoniumcarbamats 82. — Kajander, N., Chemische Reaktionsgeschwindigkeit 88. — Kolbe, H., Meine Beteiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie 88. — Menschutkin, N., Ätherifikation mehrbasischer Säuren 82. — Muir, M. M. P., Vorlesungsversuch über den Einfluſs der Zeit, Temperatur und Masse 88. — Ostwald, W., Chemische Affinitätsbestimmungen 82. — Pettersson, O., Methoden und Untersuchungen der physikal. Chemie 82. — Pribram, R., und Handl, Spez. Zähigkeit der Flüssigkeiten 88. — Produktion der Bergwerke und Salinen des preuſsischen Staates im J. 1880 95. — Schröder, H., Ermittelung der Volumkonstitution fester Verbb. 88; Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der chem. Constit. 88; Volumkonstit. flüssiger Verbb. 88. — Schulze, E., Stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile 89.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Rechentafeln

zur quantitativen chemischen Analyse

von

Kohlmann und Frerichs.

211 Seiten. Lex. 8°. 1882. Preis 3 Mark.

Für alle Chemiker von groſsem praktischen Nutzen, da aus diesen Tafeln für jede zwischen 1 Gramm und 1 Kilo liegende Menge einer Verbindung das Gewicht ihrer Bestandteile **ohne Rechnung abgelesen werden kann.**

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 7. **Chemisches Central-Blatt.** 15. Febrar 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel I.

Ausnutzung der Brennstoffe in Dampfkesselfeuerungen, von FERD. FISCHER. Kürzlich hatte Vf. Gelegenheit, in der Palmkernölfabrik von G. ZIMMERMANN in Berlin eine neue, von W. HEISER (D. P. Nr. 12977 vom 4. Juli 1880 und Nr. 15450 vom 5. März 1881) angelegte Dampfkesselfeuerung zu untersuchen. Dieselbe ist bei einem Einflammrohrkessel (Fig. 1 bis 3 Taf. I) als Vorfeuerung, bei einem daneben liegenden Zweiflammrohrkessel (Fig. 4) als Unterfeuerung ausgeführt. Die von der Thür *d* aus in den Schacht *A* eingefüllten Kohlen werden hier vorgewärmt, teilweise entgast, rutschen dann zu beiden Seiten auf dem schrägen Roste *r* herunter, um hier und auf den wagerechten Rosten der von *b* aus zugänglichen Brennkammern *B* völlig zu verbrennen. Die durch die Öffnung *e* angesaugte Luft umzieht die Wandungen der Brennkammern *B*, erhitzt sich weiter in den Zwischenräumen der beiden in einander gesteckten Chamotteröhren *C* und mischt sich bei *a* mit den durchziehenden Feuergasen, um hierdurch eine völlige Verbrennung der Rauchgase zu erzielen.

Nachdem Vf. zunächst durch Vorversuche festgestellt hatte, daſs bei einer Schieberöffnung *S* von 24 cm die Rauchgase im Durchschnitte mit 6,1 p. c. Kohlensäure und 245°, bei 11 cm Schieberöffnung mit 11,7 p. c. Kohlensäure und 215°, bei 9 cm Schieberöffnung aber im Durchschnitte mit 14,2 p. c. Kohlensäure und 201° entwichen, wurde wenige Tage später eine längere Versuchsreihe ausgeführt, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind. Die Temperatur *t* der abziehenden Rauchgase wurde bei *g* mit einem 75 cm langen Quecksilberthermometer, die Temperatur *T* am Ende des ersten Zuges mit einem durch das Schauloch *s* eingeführten neuen Graphitpyrometer von STEINLE und HARTUNG bestimmt.

Probenahme Uhr	Min.	Kohl.-säure	Sauer-stoff	Stick-stoff	*T*	*t*	Bemerkungen
8	55	14,3	5,1	80,6	640	231	Lufttemp. 23°, 1 cbm Luft enth. 16,5 g Wasser
9	—	12,1	7,7	80,2			Schieberstellung *S* 9 bis 10 cm
	5	9,9	10,0	80,1			
10	5	14,3	5,2	80,5	565	202	
	10	14,8	4,6	80,6			
	20	15,4	3,8	80,8	561	205	
	30	14,5	4,9	80,6			
	40	14,6	4,9	80,5	568	208	
	50	13,6	6,1	80,3			
11	—	13,9	5,6	80,5	562	204	Lufttemp. 24°, 1 cbm Luft enth. 16,1 g Wasser
	10	13,9	5,8	80,3			
	15	14,0	5,3	80,7			
	20	15,9	3,8	80,3			} Vorn bei *n*
	25	14,0	5,4	80,6			}
	40	14,9	4,8	80,3	508	206	Luftzufuhr *e* verstopft
	50	13,9	5,7	80,4			

Probenahme Uhr	Min.	Kohl.-säure	Sauerstoff	Stickstoff	T	t	Bemerkungen
12	—	12,4	7,0	80,6	545	206	
	10	5,5	14,6	79,9			Während des Ausschlackens
	15	6,2	13,7	80,1			
	30	8,4	11,6	80,0			
	45	12,2	7,7	80,1	610	218	Luftzufuhr wieder geöffnet
1	—	12,2	7,5	80,3	580	209	
	20	14,8	5,0	80,2	540	208	
	30	14,1	5,3	80,6			
	40	12,9	6,5	80,6			
	50	12,2	7,3	80,5	520	201	
2	—	14,6	4,6	80,8			Lufttemp. 24,5°, 1 cbm Luft enth. 15,4 g Wasser
	10	13,6	5,8	80,6			
	20	13,1	6,3	80,6	552	204	
	30	14,2	5,4	80,4			
	50	13,3	6,0	80,7			
3	—	13,4	6,1	80,5	580	218	
		13,0	6,6	80,4	564°	209°	Mittel

Eine Durchschnittsprobe der zur Heizung des Kessels verwendeten westfälischen Nußkohlen (Shamrock) bestand aus: 85,14 Kohlenstoff, 4,62 Wasserstoff, 1,04 Schwefel (flüchtig), Spur Schwefel in der Asche, 6,20 Sauerstoff und Stickstoff, 1,06 Wasser, 1,94 Asche entsprechend einem Brennwerte von etwa 8300 c. Zur bequemeren Berechnung des Wärmeverlustes durch die Rauchgase (Vergl. Ferd. Fischer, Chem. Technologie d. Brennstoffe [Braunschw. 1880] S. 144) möge zunächst eine Zusammenstellung der spez. Wärme der hier in Frage kommenden Gase, berechnet auf 1 cbm derselben, folgen:

	Spez. Wärme	Gewicht von 1 cbm	Spez. Wärme von 1 cbm
Kohlensäure (CO_2) von 10 bis 150°	0,20914	1,9781 kg	0,4137
200°	0,21564	—	0,4265
250°	0,22197	—	0,4391
300°	0,22812	—	0,4512
350°	0,23409	—	0,4631
Kohlenoxyd	0,2450	1,2593	0,3084
Sauerstoff	0,21751	1,4303	0,3111
Stickstoff	0,2438	1,2566	0,3064
Wasserstoff	3,4090	0,0896	0,3054
Wasserdampf	0,48051	0,8048	0,3867
Methylwasserstoff (CH_4)	0,59295	0,7155	0,4243
Schweflige Säure	0,15531	2,8640	0,4448

Der Durchschnitt obiger 32 Einzelproben ergiebt somit für 1 k Kohle:

	cbm	185 × spez. Wärme*	Wärmeverlust
Kohlensäure	1,58	81,23	128 c
Sauerstoff	0,80	57,56	46
Stickstoff	9,77	56,68	554
Schweflige Säure	0,01	82,29	8
Wasser **	0,77	71,54	55
	12,93		791 c.

* 209° weniger 24° Lufttemperatur.

** Wassergehalt der Kohle 11 g, bei der Verbrennung des Wasserstoffes gebildet 416 g, die Verbrennungsluft enthielt 195 g Wasser.

Für je 1 k Kohle entwichen demnach durchschnittlich 12,93 cbm Verbrennungsgase mit 71 c, entsprechend einem Wärmeverluste von 9,5 p. c. Die Rauchgase des zweiten Kessels (Fig. 4) hatten an diesem Tage 11,3 bis 16,5 p. c. Kohlensäure.

Eine wenige Tage später ausgeführte kleinere Versuchsreihe gab folgendes Resultat:

Probenahme Uhr	Min.	Kohl.-säure	Sauer-stoff	Stick-stoff	T	t	Bemerkungen
9	10	11,7	7,9	80,4	635°	228°	Schieberstellung 11 cm
	20	12,1	7,6	80,3			Lufttemp. 20°, 1 cbm Luft enth. 12,2 g Wasser
	30	13,6	5,9	80,5			
	40	13,1	6,5	80,4	638	231	
	50	12,9	6,9	80,2			
10	—	16,3	3,0	80,7	550	209	Schieberstellung 9 cm
	10	16,9	2,2	80,9			
	20	16,7	2,5	80,8	587	211	
	40	16,3	2,8	80,9			
	50	16,5	2,8	80,7	575	206	
11	—	14,5	5,3	80,2			Temper. der Luft 23°, 1 cbm enth. 11,8 g Wasser
	10	15,9	3,4	80,7	568	205	
	20	16,1	3,3	80,6			

Während somit bei 11 cm Schieberöffnung die Feuergase mit 12 p. c. Kohlensäure und 230° entweichen, entsprechend einem Wärmeverluste von fast 11,5 p. c., gab die Verengerung derselben um 2 cm folgendes Durchschnittsresultat:

	1 kg Kohle giebt	Wärmeverlust
Kohlensäure 16,1 p. c.	1,58 cbm	128 c
Sauerstoff 3,2 „	0,31	18
Stickstoff 80,7 „	7,92	449
Schwefl. Säure —	0,01	7
Wasserdampf —	0,67	48
	10,49 cbm	650 c,

entsprechend einem Wärmeverluste von nur 8 p. c.

Eine um 10 Uhr 15 Min. eingeschmolzene Gasprobe aus dem Rohre *g* ergab, mit dem früher beschriebenen Apparate untersucht, folgendes Resultat: 16,59 Kohlensäure, kein Kohlenoxyd, 2,80 Sauerstoff, keinen Wasserstoff, 80,61 Stickstoff.

Brennbare Gase waren demnach trotz des geringen Luftüberschusses hier nicht nachweisbar; dieses günstige Verhältnis ist wohl der teilweisen Entgasung im Füllschachte, sowie dem Umstande zuzuschreiben, daſs die Feuergase zunächst durch das glühende Chamotterohr hindurchgehen müssen, bevor sie mit abkühlenden Kesselflächen zusammenkommen. Dem entsprechend war auch die Ruſsbildung bei beiden Kesseln gering, so daſs aus dem Schornsteine nur dann ein schwarzer Rauch stieg, wenn der Heizer aus dem Kohlenschachte eine gröſsere Menge nicht genügend erhitzter Kohlen auf den Planrost in *B* niederstieſs. Die komplizierte Luftzuführung bei *a* dagegen erwies sich, wie vorauszusehen war, nach obigen Analysen als zwecklos, da das Verschlieſsen derselben ohne nachweisbaren Einfluſs auf die Rauchgase war. Immerhin ist der geringe Wärmeverlust durch die Rauchgase und die erzielte Rauchverminderung bemerkenswert. (Pol. J. **242.** 40—43. Anf. Okt. 1881.)

Apparat zur Synthese von Harnstoff aus Benzol, Ammoniak und Luft, von E. F. HERROUN. Der in Fig. 5 Taf. I abgebildete Apparat diente Vf. zu der auf S. 68 beschriebenen Synthese des Harnstoffes. Die Flaschen *A*, *B* sind mit Ammoniak, resp. Benzol gefüllt, die U-förmige Röhre *C* enthält Chlorcalcium, bei *CC* sind Platinspiralen eingeschoben, durch die Röhre I wird trockne Luft, durch die Röhren II und III Luft, welche mit Ammoniak- und Benzoldämpfen gesättigt ist, eingesogen, in der Flasche IV ist Wasser enthalten und dieses steht mit einem Aspirator in Verbindung. (Journ. Chem. Soc. **39.** 472. Okt. 1881.)

Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, speziell von Stickstoff bei dessen direkter Bestimmung, von R. Schmitt. (Fig. 6 Taf. I). *A* ist ein gewöhnliches, in $^1/_2$ ccm geteiltes Bürettenrohr mit Glashahn, welches von einem Halter *F* an einem Stativ so getragen wird, daſs es durch Drehung des Halters über die Mitte der Wanne *B* gebracht werden kann. Diese Wanne besteht aus einer abgesprengten Flasche, deren Öffnung durch einen langen, konisch zulaufenden Gummipfropfen *C* geschlossen ist; sie wird durch einen Halter *G* getragen. Das Kugelrohr *E*, ebenfalls am Halter *F* befestigt, ist durch einen langen Kautschukschlauch *D* mit einem durch den Gummistöpsel *C* geführten Glasrohre verbunden. Das Rohr *A* kann mit seiner unteren Öffnung fest auf den Gummistöpsel aufgesetzt werden. Um nun den Stickstoff aufzufangen, gieſst man in die Wanne *B* so viel Kalilauge, daſs dieselbe 1 cm über der Öffnung des durch den Gummistöpsel gehenden Glasrohres steht, setzt dann das Bürettenrohr *A* fest auf den Gummistöpsel, füllt dieselbe durch Heben des Kugelrohres *E* mit Kalilauge bis dicht unter den Hahn, worauf man diesen verschlieſst. Nachdem man die Bürette wiederum von dem Stöpsel entfernt und seitlich in der Wanne aufgestellt hat, ist sie zur Auffangung des Stickstoffes vorbereitet. Um nicht zu viel Kalilauge in die Wanne zu bekommen, drückt man das Rohr *A* so weit herab, daſs das Einleitungsrohr für den Stickstoff *a* dicht auf dem Boden steht. (Ein übergeschobenes Stück Kautschukschlauch schützt dasselbe vor dem Zerbrechen). Man läſst durch Neigen der Röhre *E*, welche zu diesem Zwecke aus dem Halter *F* herausgenommen wird, so viel Flüssigkeit aus der Wanne ausflieſsen, daſs dieselbe nur noch bis zur Höhe des Gummistöpsels reicht. Die Zuleitung des Gases geschieht in gewöhnlicher Weise. Ist die Stickstoffentwickelung beendigt, so setzt man das Meſsrohr *A* auf den Gummistöpsel und stellt durch Heben oder Senken von *E*, wenn nötig durch Nachgieſsen von Kalilauge, Niveaugleichheit in beiden Röhren her. Will man die Ablesung des Gasvolums über Wasser vornehmen, um die Tension des Wasserdampfes in Rechnung bringen zu können, so gieſst man, nachdem das Meſsrohr auf den Pfropfen fest aufgedrückt wurde und der Kautschukschlauch *D* mit der Hand komprimiert ist, durch Neigung der Wanne und des Rohres *E* die Kalilauge aus und ersetzt dieselbe durch Wasser. Dann hebt man das Meſsrohr von dem Gummipfropfen ab, so daſs sich die Kalilauge in dem Rohre mit dem Wasser der Wanne mischt. Ersetzt man die jetzt schon sehr verdünnte Kalilauge noch einmal mit Wasser, so genügt dies vollkommen. Der Apparat vereinigt leichte Handhabung mit geringer Zerbrechlichkeit und ist auch zu anderen Zwecken, als zur Auffangung des Stickstoffes, zu gebrauchen, z. B. zum Messen der verdickten Luft bei der *Dampfdichtebestimmung nach der Meyer'schen Methode.* (Journ. prakt. Chem. **24.** 444—47. Nov. 1881. Dresden.)

Apparat zur Gasanalyse, von Arthur H. Elliott. (Fig. 7 Taf. I.) Der Apparat besteht aus einer Bürettenröhre *A* von ungefähr 125 ccm Inhalt und einer zweiten *B* von derselben Länge, aber enger, so daſs sie bloſs 100 ccm zwischen der Marke *D* und dem Nullpunkte *C* enthält. Beide sind durch einen Hahn *G*, durch eine Kapillarröhre und durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch *E* miteinander verbunden. Das Stück über dem Hahne *F* ist ebenfalls kapillar und in den Trichter *M* eingeschliffen. Der Hahn *J* ist ein Dreiweghahn. Die Flaschen *K* und *L* können höher und tiefer gestellt werden und sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch *H*, resp. *J* verbunden. Wenn die Analyse eines Gemisches von Gasen ausgeführt werden soll, so beginnt man damit, den Hahn *J* so zu stellen, daſs *A* mit *L* verbunden ist; die Hähne *G* und *F* sind geöffnet. Es füllen sich infolge dessen die Röhren *B* und *A* ganz mit Wasser, und sobald solches in dem Trichter *M* aufsteigt und keine Gasblasen mehr herauskommen, werden die Hähne *F* und *G* wiederum geschlossen. Man entfernt nun den Trichter *M* und verbindet die Kapillarröhre über *F* mit dem Apparate, welcher das zu untersuchende Gas enthält, senkt das Gefäſs *L* und öffnet den Hahn *F*, bis die Röhre *A* sich mit einer angemessenen Menge Gas gefüllt hat, worauf man *F* wiederum schlieſst. Die Verbindung mit der Gasentwickelungsflasche wird nun beseitigt, der Trichter *M* wieder aufgesetzt, die Flasche *L* gehoben, die Flasche *K* gesenkt und der Hahn *G* geöffnet, wodurch das Gas von *A* nach *B* hinüber getrieben wird. Durch eine geeignete Stellung der Flaschen *L* und *K* läſst sich leicht eine bestimmte Menge Gas nach *B* hinüber treiben, worauf dann *G* geschlossen wird. Das überschüssige Gas wird durch *F* und den Trichter *M* hinausgetrieben, indem man *L* wiederum hebt. Die geringe, zwischen *G* und *A* in der Kapillarröhre zurückbleibende Gasmenge kann in der Regel vernachlässigt werden. Sobald das Gas gemessen ist, wird es von neuem nach *A* hinübergetrieben und dann mit den zu seiner Analyse nötigen Flüssigkeiten gemischt, welche man in den Trichter *M* bringt und durch Senken von *L* in die Röhre *A* einsaugt, wobei man selbstverständlich das Miteintreten von Luft zu verhüten hat. Nachdem das Gas mit den verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten behandelt ist, wird es wieder in der beschriebenen Weise nach *D* hinüber transportiert und von neuem gemessen. Wenn etwas von der Absorptionsflüssigkeit in die horizontale Kapillarröhre getreten sein sollte, so wird dieselbe durch etwas Wasser, welches man aus der Flasche *K* eintreten läſst, nach *A* zurückgetrieben. Die Flüssigkeit aus *A* muſs genau bis zur Marke *C* gehen. Sobald dies geschehen ist, wird der Hahn *G* geschlossen und die Flasche *K* so weit gesenkt, daſs ihr Flüssigkeitsspiegel mit dem in der Röhre *B* gleich steht,

worauf man abliest. Die Röhre *A*, welche jetzt noch mit der zuletzt angewendeten Absorptionsflüssigkeit gefüllt ist, wird entleert, indem man den Dreiweghahn *J* so stellt, daſs der Innenraum von *A* mit der äuſseren Luft in Verbindung steht. Öffnet man jetzt auch *F*, so läuft die Flüssigkeit aus und die Röhre kann durch Nachspülen völlig gereinigt werden, worauf sie zu einer neuen Analyse wiederum vorbereitet ist.

Bei der Analyse werden die Flüssigkeiten in folgender Ordnung angewendet.

1. Kalilauge zur Absorption von Kohlensäure (sowie von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure wenn eines von beiden zugegen ist).

2. Kaliumpyrogallol zur Absorption von Sauerstoff.

3. Brom zur Absorption von Olefinen und Acetylen; das überschüssige Brom wird dann zunächst durch etwas Kalilauge weggenommen, bevor man das Gas zum Messen in die Röhre *B* überführt.

4. Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure gelöst zur Absorption von Kohlenoxyd. Nachdem diese Absorption vollendet ist, treibt man das Gas zunächst in die Meſsröhre *B*, läſst die Flüssigkeit aus *A* ausflieſsen, wäscht diese Röhre aus und füllt sie mit frischem Wasser aus der Flasche *L*. Das Gas wird jetzt aus *B* nach *A* zurückgeholt und mit etwas Kalilösung behandelt, um die salzsauren Dämpfe zu beseitigen und hierauf abermals zum Messen nach *B* transportiert. Das rückständige Gas kann nun noch aus Sumpfgas, Wasserstoff und Stickstoff bestehen. Um es weiter zu untersuchen, entfernt man den Trichter *M*, setzt den Kautschukschlauch auf die Kapillarröhre und verbindet sie mit einem Explosions-Eudiometer; dieses sowohl als der Kautschukschlauch müssen vorher ganz mit Wasser gefüllt sein. Man kann nun einen Teil des rückständigen Gases in das Eudiometer eintreten lassen, mit Sauerstoff mischen und aus der nach der Explosion eintretenden Kontraktion, sowie aus der Menge der dabei gebildeten Kohlensäure, die man ebenfalls zu bestimmen hat, den Gehalt an Sumpfgas und Wasserstoff in bekannter Weise berechnen; der Stickstoff wird durch Differenz gefunden.

Der Vorzug dieses Apparates, welcher sehr leicht zu handhaben ist besteht darin, daſs das Gas nicht wie bei den Apparaten mit nur einer Röhre mit dem Wasser, welches zum Auswaschen dient, in Berührung kommt. (Chem. N. **44.** 289—90. 16. Dez. 1881.)

Flaschen mit Tropfenzählern, 1. Nach Dixon. Dixon's Verfahren erfordert cylindrische Fläschchen (Fig. 8 Taf. I) und einen gut schlieſsenden, langen, mit einem gebogenen Röhrchen versehenen Kork. Die Anwendung ist ziemlich einfach, ein gelinder Druck auf den Kork der gefüllten Flasche bewirkt tropfenweisen Austritt der Flüssigkeit. Nach dem Gebrauch dreht man das Röhrchen über den Kork und drückt es fest an, wie die punktierte Linie vorschreibt, wodurch das Medikament vor dem Ausflieſsen und vor Staub geschützt wird.

2. Putnam's Medizinglas mit Tropfenzähler veranschaulicht Fig. 9 Taf. I. Der Hals *B* der Flasche *A* besitzt einen trichter-, resp. becherförmigen Ansatz *C*, in welchem sich bei *d* eine kleine Öffnung befindet. Neigt man nun vorsichtig die Flasche in der illustrierten Weise, so erfolgt ein von der Gröſse des Einschnittes und der Beschaffenheit der Flüssigkeit abhängiges rasches oder langsames Austropfen der Flüssigkeit. Diese Flaschen besitzen den Vorteil, daſs man sie sowohl zum Ausgieſsen als zum Auströpfeln benutzen kann und sie in üblicher Weise verkorkt und tektiert werden können. (New Remedies **10.** Pharm. C.-H. **22.** 309. 14. Juli. 1881.)

Apparat zur fraktionierten Destillation, von Frederick D. Brown. Zu den auf Seite 62, 75 und 90 beschriebenen Versuchen bediente sich Vf. des folgenden Apparates Fig. 10 Taf. I. *A* ist das Destillationsgefäſs, welches mit einer aufsteigenden Kühlschlange *bc* versehen ist. Diese Kühlschlange ist von einem geschlossenen Mantel *E* umgeben und ragt oben durch die Decke desselben heraus, während sich seitlich davon ein Rohr, welches zum Kühler führt, abzweigt. Der Mantel *E* ist selbst wiederum ein Destillationsgefäſs mit Rückfluſskühler, was sich ohne weiteres aus der Figur ergiebt. Er kann mit irgend einer flüchtigen Flüssigkeit gefüllt werden, welche, wenn man die ringförmige Lampe *b* anzündet, zum Sieden kommt, während ihre durch den Rückfluſskühler gekühlten Dämpfe immer wieder zurückflieſsen. Die Temperatur der Flüssigkeit im Mantel wird durch ein in *a* eingesenktes Thermometer gemessen, während ein anderes Thermometer, welches in die obere Öffnung der Kühlschlange *bc* eingesetzt ist, die Temperatur der austretenden Dämpfe angiebt. *H* ist das gewöhnlich abwärts gerichtete Kühlrohr zur Kondensation der durch die aufsteigende Kühlschlange entweichenden Dämpfe, und *R* ist der Recipient für das Destillat.

Um nun in dem Mantel *E* eine bestimmte Temperatur von beliebiger Höhe ermitteln zu können, ist das Kühlrohr desselben durch das Rohr *q* mit einer Vorrichtung verbunden, welche gestattet, in dem geschlossenen Raume des Mantels samt seinem Rückfluſskühler einen konstanten Druck von beliebiger Höhe zu erhalten. Das Rohr *q* nämlich ist in die Öffnung r_1 des eisernen Cylinders *D* eingefügt. Ein zweites von demselben abführendes Rohr r_2 steht in Verbindung mit der Röhre *AB* und ein drittes von r_3 ausgehendes Rohr ist mit dem Manometer *C* verbunden.

Die Röhre AB ist wenigstens 800 mm hoch und mindestens 3 cm weit. Das Rohr r_2l ist beweglich, und das nach unten führende Ende lm, welches aus einer Glasröhre besteht, ist lang genug, um es durch Auf- und Abschieben durch A in jede beliebige Höhe innerhalb AB bringen zu können. Das Rohr ef endlich stellt die Verbindung mit einem Gefäfs G her, das mit einer Wasserluftpumpe verbunden ist. Letzteres ist nur deshalb eingeschaltet, um ein etwaiges Zurücktreten des Wassers unschädlich zu machen. Das Manometer C ist mit Quecksilber gefüllt. Das Rohr AB ist nichts anderes als eine vereinfachte Form des Apparates von VICTOR MEYER zur Erhaltung eines konstanten Druckes, wobei bemerkt sein mag, dafs eine Verbesserung desselben neuerlich von O. SCHUMANN (Wied. Ann. **12**. 44) beschrieben worden ist. Aus der Figur ist zu ersehen, dafs wenn die Pumpe in Thätigkeit gesetzt wird, und das Quecksilber in AB die untere Öffnung der Glasröhre lm erreicht hat, der Druck bei m dem Barometerstand H, vermindert um die Höhe h zwischen m und der Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefäfs J, entspricht. So lange demnach in D ein stärkerer Druck existiert, tritt Luft aus m durch das Quecksilber; sobald aber dieser Druck gleich $H - h$ geworden ist, hört das Austreten von Gasblasen auf. Zu beachten ist, dafs D mit einer durch ein Schraubventil zu regulierenden Öffnung versehen sein mufs, welche das Eintreten von Luft gestattet. Hierdurch wird erreicht, dafs während die Pumpe arbeitet, ein kontinuierlicher Strom von Luftblasen aus m durch das Quecksilber austritt, wodurch sich der Druck innerhalb des Apparates sehr konstant erhält, während anderenfalls der Austritt der Blasen stofsweis erfolgt, wodurch mehr oder weniger grofse Schwankungen des Druckes veranlafst werden. Dies giebt sich durch Oscillationen der Quecksilbersäule im Manometer zu erkennen. (Journ. Chem. Soc. **39**. 311 u. 518. 1881.)

Thorn's Extraktionsapparat zur Darstellung ätherischer und weingeistiger Extrakte von H. HAGER. Der früher (**81**. 588) beschriebene Extraktionsapparat für analytische Zwecke ist vom Vf. in der Art modifiziert, dafs er auch zur Bereitung von Extrakten dienen kann. Die Höhe dieses metallenen Apparates beträgt 60 bis 80 cm, die obere Weite 16 bis 18 cm. Die Figuren 11 und 12 auf Taf. I vergegenwärtigen den Apparat in seiner ganzen Form und im Höhendurchschnitt. Der Extraktor a besteht aus Kupfer, der Kühlaufsatz b aus starkem Weifsblech. Beide Teile sind durch die Manschette f und zwei Schraubeu verbunden. Als Flanschenzwischenlage dient bei Äther als Auszugsmittel eine mit Glycerin getränkte Pappscheibe oder eine Baumwollensträhne oder solche dicke Schnur, welche schwach mit Glycerin getränkt ist. Bei Weingeist genügt eine dickleinene, mit Kleister bestrichene Zwischenlage. Der Kleister wird aus 10 Tln. Mehl, 5 Tln. grobem Altheepulver, 5 Tln. Glycerin und kochendem Wasser hergestellt. Der Extraktor besteht aus dem unten bauchig aufgetriebenen Gefäfs a und dem Einsatzgefäfs g, an seinem unteren Teile siebförmig durchlöchert, welches man mit Leinwand oder Fliefspapier auskleidet und mit der zu extrahierenden Substanz beschickt. Den Extraktor stellt man in ein Wasserbad oder in eine Einsatzöffnung des Dampfapparates. Das Einsetzen in ein Wasserbad ist dann zu empfehlen, wenn Äther zur Extraktion verwendet wird, weil dann die Temperatur von 40 bis 50° C. sicherer eingehalten werden kann. Das Einsatzgefäfs g erhält, wenn es gewünscht wird, auch eine konische oder nach unten sich verengende Form.

Der Refrigerator oder das Kühlgefäfs b ist an seinem unteren Ende geschlossen, in seinen Boden sind aber 6 Verdichtungsröhren (e), welche an ihrem oberen Ende geschlossen und am unteren Ende offen sind, hier in zwei Spitzen auslaufend, eingesetzt. In der Mitte des Refrigerators befindet sich ein Destillationsrohr, welches denselben Zweck wie die Röhren e erfüllt, durch welches aber nach vollendeter Extraktion und Entleerung des Refrigerators ein Teil des Extraktionsmittels durch Abdestillieren gesondert und gesammelt werden kann. Sein Ende c verbindet man dann mit einem LIEBIG'schen Kühler.

Nachdem man das Metallsieb g mit Leinwand ausgelegt und mit der zu extrahierenden Substanz (z. B. 1 kg) beschickt in den Extraktor eingehängt hat, giefst man eine Portion Äther (z. B. 1,5 kg) oder Weingeist (2 kg) darüber, setzt den Refrigerator, mit kaltem Wasser gefüllt, darauf, unter Einlage der Zwischenlage, und erhitzt bei Äther das Wasserbad bis auf 45°, bei Weingeist mindestens auf 90° C. und erhält diese Temperaturen zwischen 40 und 50° und 88 und 100°. Im letzteren Falle wird der nötige Temperaturgrad bei vollheifsem Wasserdampfapparat erlangt. Die Dämpfe steigen in die Rohre im Refrigerator, verdichten sich hier und tropfen als Flüssigkeit an den Spitzen der Rohre auf die Substanz im Siebgefäfs g, extrahieren dieselbe, und das Extrakt sammelt sich unterhalb des Siebgefäfses. Nach 2 Stunden (bei 1 kg Substanz) oder nach 1 Stunde (bei 0,5 kg Substanz) pflegt die Extraktion vollendet zu sein. Man setzt dann an das Destillationsrohr ein Kühlgefäfs an nebst Vorlage, entleert durch das Abflufsrohr d den Refrigerator und destilliert den Äther- oder Weingeistüberschufs ab. Hätte man z. B. 1,5 l Äther aufgegossen, so destilliert man 1,2 l ab. Die ganze Menge Äther destilliert man deshalb nicht vollständig ab, damit das Extrakt soweit flüssig bleibt, dafs es sich aus dem Extraktor ausgiefsen läfst.

Diese Apparate sind von gutem und dauerndem Material konstruiert und ist mit demselben der Pharmacie eine bequeme Erleichterung bei Darstellung der Extrakte geschaffen. Die Apparate

von der oben angegebenen Gröſse sind nur für groſse Apothekergeschäfte passend. Für mittlere Geschäfte dürfte eine $^2/_3$-Gröſse genügen. Extrakte, zu deren Darstellung ein Weingeist unter 68 p. c. Gehalt zu verwenden ist, können in diesen Apparaten, wie leicht einzusehen ist, nicht bereitet werden. (Pharm. C.-H. **22.** 563—565. Ende Dez. 1881.)

Neuer **Filterwägeapparat** von C. Gilbert. Dieser kleine, in Fig. 13 Taf. I abgebildete Apparat gestattet, die Filter zu trocknen und zu wägen, ohne daſs ihre Förm dabei verändert zu werden braucht. Der Apparat besteht aus vernickeltem Kupferblech und hat die Form eines Hohlkegels mit einem Winkel von 60°. Der Rand isl verstärkt und plangedreht und durch eine elastische Klemme kann eine Spiegelglasplatte von Neusilberblech aufgedrückt werden. Damit man den Kegel mit dem Finger nicht zu berühren braucht, wird er auf einem kleinen Halbcylinder von Blech plangelegt und dann mit der Pincette angegriffen. (Rep. anal. Chem. 1. 264—65. 1. Sept. Hamburg.)

Apparat zur Destillation des Quecksilbers im Vakuum von Arthur W. Wright. (Fig. 14 Taf. I.) Eine starkwandige Glasröhre *b* von etwa 1 cm äuſserem, 5—6 mm innerem Durchmesser und etwas mehr als 76 cm Länge ist oben zu einer Kugel *c* erweitert, welche 85 mm im Durchmesser und 120 mm Länge hat. Diese ist oben in ein gebogenes Rohr *de* verlängert, welches einen Durchmesser von 15 mm hat. Der vertikale Teil dieses Rohres bei *e* ist 25 mm, der aufsteigende Teil *d* 130 mm und der absteigende 300 mm lang. An das untere Ende von *e* setzt sich erstens eine senkrechte Röhre *g* von 90 cm Länge und 1 mm Durchmesser und zweitens ein steiles enges Rohr *f* an, welches mit einer Luftpumpe verbunden werden kann. Der Winkel zwischen *e* und *g* ist so gebildet, daſs sich daselbst kein Quecksilber ansammeln, sondern regelmäſsig herabflieſsen kann. Diese Röhre *g* wirkt wie eine Sprengelluftpumpe. Sie ist am unteren Ende, wie die Figur zeigt, umgebogen und bei *h* zu einer Kugel erweitert, an welche sich dann eine 30—40 mm lange Röhre ansetzt. Diese Kugel ist groſs genug, um eine genügende Menge Quecksilber aufzunehmen und dadurch den Eintritt der Luft zu verhindern. *a* ist ein Kasten von starkem Holz, 150 mm im Querschnitt, geölt und innen mit Lack überzogen, um das Eindringen des Quecksilbers zu verhüten. In ein am Boden befindlichen Loch ist eine starkwandige Glasröhre von 80 mm Länge eingekittet, in welche man das Rohr *b* einschiebt. Der Apparat ist folgendermaſsen aufgestellt. Die Kugel *c* wird durch einen starken eisernen Ring getragen, welcher ein wenig enger ist, als der mittlere Durchmesser der Kugel. Dieser Ring ist an einem eisernen Träger befestigt. Mehrere feine eingebogene Drahtnetze sind so an diesen Ring befestigt, daſs die Kugel *c* gerade darauf liegt, während die Röhre *b* durch ein in der Mitte angebrachtes Loch hindurchgeht. Ein Cylinder von Kupferblech, 60 mm lang, und so weit, daſs er genau durch den eisernen Ring geht, ist an letzteren durch Umbiegung seines oberen Randes befestigt. Er hat nicht weit unter seinem oberen Rande einen Kranz von Löchern, welche die erhitzten Gase hindurchtreten lassen. Zum Erhitzen der Kugel dient ein ringförmiger Brenner von 25 mm Durchmesser; derselbe ist aus einer hohlen Röhre gebogen, welche oben 12 Löcher von 2,5 mm Durchmesser enthält; er ist mit dem Fuſse eines Bunsen'schen Brenners verbunden, welcher mittels einer Klemmschraube an dem Träger des eisernen Ringes auf und ab geschoben werden kann. Über die obere Hälfte der Kugel *c* kann ein konischer Schornstein aufgestellt werden, welcher sich in einen Cylinder verlängert, der sich bis zu dem obersten Ende von *d* fortsetzt. Der untere Rand des Schornsteines befindet sich in derselben Höhe, wie der obere Rand des oben genannten Kupfercylinders und ist ungefähr 6 cm weiter als dieser, so daſs er allseitig einen Zwischenraum von 3 cm läſst. Die cylindrische Fortsetzung des kugelförmigen Schornsteines ist weit genug, um überall zwischen sich und der Röhre *d* einen Zwischenraum von 6 mm zu lassen. Die erhitzten Gase treten durch die Löcher des kupfernen Cylinders, welcher den Brenner umgiebt und steigen durch den kugelförmigen Schornstein auf, so daſs in dieser Weise die Kugel und die Röhre *d* erwärmt werden können. Der Holzkasten *a* ist so aufgestellt, daſs er durch eine Schraube etwas auf und nieder geschoben werden kann, um das Quecksilber in der Kugel je nach dem Barometerstande in richtiger Höhe zu erhalten.

Soll der Apparat gebraucht werden, so wird die Röhre *f* mit einer Luftpumpe verbunden und Quecksilber in den Kasten *a* gegossen, so daſs dasselbe den Boden etwa in einer Höhe von 1 oder 2 cm bedeckt. Hat man reines Quecksilber zur Hand, so wird die Kugel *h* damit gefüllt, wenn nicht, so verschlieſst man das Austrittsrohr der Kugel durch Zuschmelzen oder auf irgend eine andere Weise und beginnt mit dem Evakuieren durch *f*. Das Quecksilber steigt in *b* in die Höhe, bis es in *c* die barometrische Höhe erreicht hat. Durch Auf- oder Abschrauben des Trägers von *a* reguliert man den Stand des Quecksilbers in der Kugel so, daſs das Niveau ein klein wenig unter der Mitte von *c* steht. Man schmilzt nun die Röhre *f* zu, zündet den Brenner an, schraubt ihn indes zuerst so tief, daſs die Kugel nur ganz gelinde erwärmt wird. Sobald das Quecksilber eine genügende Temperatur angenommen hat, entwickeln sich Dämpfe und nach kurzer Zeit beginnen Tropfen durch das Rohr *g* herabzufallen. Man verstärkt nun

die Flamme in geeigneter Weise. Die durch *g* herabfallenden Tropfen nehmen noch den letzten Rest Luft mit und füllen die Kugel *h* und die Röhre *g* allmählich an. Jetzt öffnet man das Ausflußrohr der Röhre von *h* und fängt das ausfließende Quecksilber in einer untergesetzten Schale auf. Der Destillationsprozeß geht nun in ganz regelmäßiger Weise weiter, wenn man nur dafür sorgt, den Quecksilberspiegel in dem Kasten *a* in nahezu gleicher Höhe zu erhalten. Die Erhitzung muß so geregelt werden, daß das Quecksilber nicht zum wirklichen Kochen kommt, sondern ruhig verdampft. Man kann auf diese Weise in einer Stunde 450 g Quecksilber destillieren. Ist der Apparat einmal adjustiert, so verlangt er weiter keine Aufmerksamkeit, außer regelmäßiges Nachfüllen des Quecksilbers. Da aber in der Kugel *c* und in der Röhre *b* alle Verunreinigungen des Quecksilbers zurückbleiben, so ist ein zeitweiliges Entleeren desselben nötig, doch wird dies in der Regel erst nach längerer Zeit geschehen müssen, wenn das Quecksilber nicht etwa sehr verunreinigt war. Die Entleerung geschieht dann entweder durch Öffnen der Röhre *f* oder durch Senken des hölzernen Kastens *a*, worauf man das ausgeflossene Quecksilber mit einem Heber oder auf andere Weise entfernt. (Sill. Amer. Journ. [3.] **22.** 479—84. Dez. [14. Nov.] 1881. Yale College.)

Neue Form des Luftthermometers, von Jos. Parsons Cooke. (Fig. 15 u. 16 Taf I). Das Instrument besteht aus einem cylindrischen Glasgefäße (Fig. 15 in $^1/_3$ der natürlichen Größe), an dessen Enden eine längere und eine kürzere Thermometerröhre angeschmolzen sind. Die letztere dient zur Erleichterung der Reinigung, des Trocknens, des Füllens und der Entleerung des Gefäßes, wozu man sich der Bunsen'schen Filterpumpe bedient. Sie wird, nachdem das Gefäß gut getrocknet und zum Gebrauche fertig gemacht ist, zugeschmolzen. Hierauf bringt man dasselbe in den Raum, dessen Temperatur T' zu bestimmen ist, verschließt, wenn sich das Gleichgewicht der Temperatur hergestellt hat, das obere Ende der längeren Röhre und notiert den Barometerstand H. Hierauf bringt man das Instrument in einen Raum von gleichmäßiger Temperatur, wie er zur Gasanalyse dient, bricht das Ende der längeren Röhre unter Quecksilber ab, stellt den Apparat senkrecht und wartet, bis das Gefäß die Temperatur T des Raumes angenommen hat. Diese letztere Temperatur wird mittels Thermometer gemessen, welches nahe beim Glasgefäße hängt, worauf man die Höhe h, bis zu welcher das Quecksilber in der Kugel aufgestiegen ist, mit Hülfe eines Kathetometers mißt und zu gleicher Zeit den Barometerstand H' abliest. Nachdem man das untere offene Ende der längeren Röhre mit dem Finger verschlossen hat hebt man den Apparat aus der Wanne, kehrt ihn um, entleert den Inhalt in ein tariertes Gefäß (zu welchem Zwecke man das kurze Glasrohr durch Abbrechen seiner zugeschmolzenen Spitze öffnet) und bestimmt das Gewicht des Quecksilbers. Dieses Gewicht sei w. Zuletzt saugt man den ganzen Apparat voll Quecksilber, so daß die längere Röhre und die Kugel ganz damit gefüllt werden, und bestimmt auch dieses Gewicht W. Die Temperatur T' wird nun mit Hülfe der folgenden Gleichung:

$$T' + 273{,}2 = (T + 273{,}2)\,\frac{W}{W - w}\cdot\frac{H}{H' - h}\,[1 + (T - T')k]$$

berechnet. Da die Quecksilberhöhe H' und h bei derselben Temperatur gemessen wurden, und es sich hier nur um relative Werte handelt, so ist eine Reduktion überflüssig. Übrigens verursacht ein Irrtum von $^1/_{10}$ mm in dem Werte $\frac{H}{H' - h}$, z. B. bei der Bestimmung des Siedepunktes des Schwefels (448°) nur etwa $^1/_8$ Grad, so daß für Temperaturen in dieser Höhe eine Genauigkeit in der Ablesung von $^1/_2$ mm völlig ausreichend ist. Der unsicherste Faktor in der Formel ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases; wenn aber das Glasgefäß aus Flintglas angefertigt ist, so variiert dieser Koeffizient, wenn die Temperatur nicht bis zur Erweichung des Glases gesteigert wird, sehr wenig um 0,000025; er ist nicht nur kleiner als der des Crownglases, sondern steigt auch nur ganz unmerklich mit der Temperatur. Der Vf. hat direkte Versuche hierüber angestellt und gefunden, daß die Differenzen höchstens auf 2—3 Einheiten der letzten Stelle steigen. Eine Differenz von einer Einheit in dieser Stelle entspricht einer Differenz von $^1/_3$ Grad beim Siedepunkte des Schwefels.

Eine andere Art des Luftthermometers (Differential-Luftthermometer) ist in Fig. 16 in $^1/_8$ der natürlichen Größe dargestellt. Die längere Röhre besteht aus einer Barometerröhre von etwas mehr als 1 mm innerem Durchmesser; sie ist genau kalibriert und in eine beliebige Anzahl (200) Grade von gleichem Inhalte geteilt. Am anderen Ende ist eine kürzere Röhre angeschmolzen. Beide Röhren bleiben offen, bis das Gefäß zum Gebrauche fertig ist, wodurch die Reinigung und Füllung sehr erleichtert wird. Man kann auf diese Weise sehr leicht das Gewicht des Quecksilbers bestimmen, welches die Kugel und das Stück der längeren Röhre bis zum unteren Teilstriche füllt, und ebenso das Gewicht einer Quecksilbersäule, welche die Länge einer bestimmten Anzahl von Graden in der Röhre einnimmt. Nachdem diese Zahlen festgestellt und das Innere der Röhre sorgfältig getrocknet ist, bringt man eine kleine Menge reines Quecksilber

in die Röhre, etwa an die Stelle, welche in der Figur angedeutet ist, und verschliefst beide Röhren mittels eines Lötrohres. In diesem Zustande ist das Instrument zum Gebrauche fertig. Es kann entweder in vertikaler oder horizontaler Lage angewendet werden, doch ist in beiden Fällen der Nullpunkt wegen des Quecksilbergewichtes etwas verschieden. So lange die Temperatur beider Teile des Apparates unverändert bleibt, rückt der Quecksilberfaden (Index) nicht von seiner Stelle; wird aber das Gefäfs erhitzt, so schiebt sich der Index mehr in die Röhre hinein, nach den für ein geschlossenes Manometer geltenden Gesetzen. Soll das Instrument für niedrige Temperaturen gelten, so mufs der Index etwa bis in das erste Drittel der Röhre hineingeschoben werden. Die Theorie des Instrumentes ist für beide Fälle die gleiche; bei der folgenden Beschreibung aber ist angenommen, dafs es für höhere Temperaturen angewendet werde.

Da das Instrument ein Differentialthermometer ist, so kommt alles darauf an, die Röhre auf einer bekannten und konstanten Temperatur zu erhalten; aus dieser konstanten Temperatur werden dann die Beobachtungstemperaturen berechnet. Wenn das Thermometer in horizontaler Lage benutzt wird und die Röhre gegen den Einflufs fremder Wärmequellen gut geschützt werden kann, so genügt es, zur Bestimmung der Vergleichstemperatur ein genaues Thermometer neben die Röhre zu hängen. Es ist indes besser, wenn es irgendwie angeht, eine senkrechte Aufstellung zu wählen, und in diesem Falle ist zu empfehlen, die Röhre mit einem Mantel zu umgeben, durch welchen man Wasser von bekannter Temperatur strömen läfst. Diese Vergleichstemperatur sei T. Es kommt nun zunächst darauf an, den Wert eines jeden Teilstriches der Röhre zu bestimmen. Man bringt es zu diesem Zwecke in die Lage, in welcher es bei dem Versuche benutzt wird, und beobachtet, sobald das Ganze eine gleichmäfsige Temperatur angenommen hat, die Stellung der beiden Enden des Index in der graduierten Röhre. Nun ist durch vorherige Wägung das Gewicht W des Quecksilbers bekannt, welches das Gefäfs und den Teil der Röhre bis zum untersten Ende des Index füllt und ebenso das Gewicht w des Quecksilbers, welches einem Grade der Teilung entspricht. Ferner kennt man die Zahl der Grade N, welche oberhalb des Index sich befindet. Wird nun der untere Teil des Instrumentes bis zum Index auf die Temperatur T' gebracht, so bewegt sich der Index in der Röhre aufwärts, so dafs die in der Röhre enthaltene Luft nur noch N'^0 entspricht. Es lassen sich hiernach leicht die folgenden Werte ableiten:

$\frac{N}{N'}$ das Verhältnis der Spannungen der eingeschlossenen Luft bei T' und T.

$N-N'$ die Zahl der Grade, um welche der Index aufwärts geschoben ist.

$\frac{W+(N-N')w}{W}$ das Verhältnis der Luftvolume im Gefäfse bei T und T', unabhängig von der Ausdehnung des Glases.

$\frac{W+(N-N')w}{W}(1+[T-T']k)$ dasselbe Verhältnis unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases.

Mit diesen Werten erhält man:

$$T'+273{,}2=\frac{N}{N'}(T+273{,}2)\frac{W+(N-N')w}{W}(1+[T-T']\,kd.$$

Mit Hülfe dieser Formel ist es leicht, den Wert eines jeden Teilstriches der arbiträren Skala zu berechnen. Da übrigens die Genauigkeit von gewissen Umständen abhängt, die einem jeden Instrumente eigen sind, so ist es gut, zwei oder drei Bestimmungen mit wohl bekannten Siedepunkten auszuführen, wodurch man feste Punkte erhält, mit denen sich die Tabelle korrigieren läfst; man wird dann ein Instrument haben, dessen Zuverlässigkeit und Genauigkeit so grofs ist, wie die eines guten Quecksilberthermometers.

Da es sehr wünschenswert ist, dafs die Vergleichungstemperatur T immer dieselbe sei, so umgiebt man die Röhre, wie oben erwähnt, mit einem Mantel, durch den man einen Strom Wasser von konstanter Temperatur leitet. Um diese jeden Augenblick wieder herstellen zu können, wählt man als Vergleichstemperatur eine solche, die einige Grade höher ist als das Wasser der Leitung, welcher man es entnimmt, höchstens besitzt. (Chem. N. **44.** 255—57. 25. Nov. 1881. Amer. Acad. of Arts and Sc., Harvard College.)

Apparat zur Bestimmung der Essigsäure im Weine und Biere, von C. H. Wolff. (Fig. 18 und 19 Taf. I). Vf. beschreibt eine Modifikation des von Weigert (**79.** 474) empfohlenen Verfahrens zur Bestimmung der Essigsäure, wozu er den Apparat in der Weise abändert, dafs man die zu destillierende Flüssigkeit nicht auf einmal in den Kolben zu geben braucht. Der Apparat ist mit einigen Abänderungen der äufseren Formen der schon von Thörner in der Ztschr. f. anal. Chem. **17.** 197 beschriebene zur fraktionierten Destillation im

luftverdünnten Raume. Ein langhalsiger Kolben von 200—220 ccm Inhalt ist oben durch einen sehr gut schließsenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen einer Bohrung ein Trichterrohr mit GEISSLER'schem Hahne und kugeligem Gefäfse von 60 ccm Inhalt bis in die Mitte des Kolbens hineinragt; in die andere Bohrung paßt ein nicht zu enges umgebogenes Glasrohr, welches in der bekannten Weise den Kolben mit dem Kühler verbindet. In den Kolben kommen vorher eine Anzahl gut ausgewaschene und wieder getrocknete Bimmsteinstücke; dieselben dienen zur Vermehrung der Oberfläche, bewirken eine rasche Verdunstung und vermindern das lästige Schäumen. Ein kupfernes Wasserbad enthält konzentrierte Kochsalzlösung, die durch eine darunter stehende Gaslampe erwärmt wird; beide können nach Belieben am Stativ in die Höhe, so dafs der Kolben in die kochende Salzlösung eintaucht, und wieder herunter geschoben werden. Am anderen Ende des im stumpfen Winkel nach unten gehenden Kühlrohres ist mit Hülfe eines gut schließsenden Gummistopfens ein Recipient *C* (Fig. 18 Taf. I) zur Aufnahme des Destillates befestigt. Dieser in gröfserem Mafsstabe noch einmal in Fig. 19 dargestellt, besteht aus einem länglichen cylindrischen Gefäfse von ca. 4 cm Durchmesser und ca. 18 cm Länge, welches unten konisch zulaufend mit einem GEISSLER'schen Hahne verschlossen ist; dasselbe, mit einer Teilung in Kubikcentimetern bis 100 ccm versehen, trägt oben seitlich angeblasen einen kurzen Rohransatz mit einem sehr gut schliefsenden GEISSLER'schen Dreiweghahn *b*, an welchem der zur Pumpe führende Gummischlauch befestigt ist.*

Sind alle Teile in der in der Zeichnung angedeuteten Weise zusammengesetzt, so wird zunächst das Kochsalzbad erwärmt, in das Trichterrohr des Kolbens, nachdem sein Hahn geschlossen, 50 ccm des zu untersuchenden Weines gegeben und darauf, indem der Dreiweghahn *b* so gestellt wird, dafs die Verbindung der Pumpe mit dem Recipienten hergestellt ist, evakuiert. Eine kräftig wirkende Wasserluftpumpe erzeugt innerhalb 1—$1^1/_2$ Minuten eine Luftleere von 700—720 mm; ist das Maximum der zu erzielenden Verdünnung erreicht, so wird *b* durch eine Viertelumdrehung so gestellt, dafs der Recipient abgeschlossen und Luft durch die senkrechte Bohrung des Hahns zur Pumpe treten kann, worauf diese abgestellt wird. Man schiebt jetzt das Salzbad nebst Lampe in die Höhe, so dafs die Kugel des Kolbens ganz eintaucht, und öffnet langsam den Hahn des Trichterrohres. Der Wein fällt tropfenweise auf die Bimmsteinstücke im Kolben, verdampft sofort und tropft bei gut unterhaltener Kühlung in dem Mafse, wie er einfliefst, als Destillat in *C* über. Die ganze Operation hat man durch Regulieren des Zuflufshahnes vollkommen in der Gewalt, jedes übermäßsige Schäumen und Stoßsen wird vermieden und die Destillation verläuft in wenigen Minuten durchaus gleichmäßsig und ruhig. Ist aller Wein eingeflossen, worauf der Hahn geschlossen wird, und hat das Destillat im Recipienten nahe die Marke von 50 ccm erreicht, so entfernt man zunächst Salzbad und Lampe durch Hinunterschieben, dreht *b* um eine halbe Umdrehung, so dafs Luft durch die senkrechte Hahnbohrung in den Apparat treten kann und läfst das Destillat durch *c* in den untergestellten Kolben fliefsen. Darauf wiederholt man die Operation in derselben Weise noch viermal, nur mit dem Unterschiede, dafs in das Trichterrohr jetzt jedesmal 50 ccm Wasser kommen. Das Gesamtdestillat von 250 ccm wird schliefslich mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge unter Zusatz einiger Tropfen neutraler Lackmustinktur titriert. (Rep. anal. Chem. 1. 213—16. 15. Juli 1881. Blankenese.)

---

* Die Firma GREINER und FRIEDRICHS in Stützerbach, Thüringen, fertigt diese Recipienten in gediegener Ausführung zum Preise von 6 Mark.

Über die Ursache der Wasserbewegung und der geringeren Lufttension in transpirierenden Pflanzen

von

JOSEPH BOEHM.

1. Einleitung. Unter den verschiedenen pflanzenphysiologischen Problemen, welche heute noch auf der Tagesordnung sind, ist wohl das über die Ursache des Saftsteigens in den Stammpflanzen eines der ältesten, und auf keine Frage lautete die Antwort im Laufe der Zeiten verschiedener als auf die: in welchen Organen und durch welche Kräfte wird das Wasser von den Wurzeln bis zu den transpirierenden Blättern gehoben?

Für den endgültigen Beweis, dafs die Aufwärtsbewegung des Saftes im Holze

erfolgt, genügte ein Rindenringsschnitt. Die älteste Ansicht, dafs die Gefäfse des Holzes als Leitorgane dienen, mufste aufgegeben werden, als man sich überzeugt zu haben glaubte, dafs dieselben mit Luft erfüllt sind. An die Stelle der gewöhnlichen Capillarattraktion trat nun als Hubkraft die Osmose, und es ist ganz unglaublich, was man dieser zumeist auf Grundlage von Versuchen mit thierischen und anderen Membranen in Bezug auf die Saftbewegung in den Pflanzen bis in die neueste Zeit zugemutet hat und noch zumutet. Dafs der Wassertransport in allen safterfüllten Geweben freilich ohne direkte Beweise der Osmose zugeschrieben wurde, kann nicht befremden; durch sie, als eine vis a tergo, sollte aber auch die aus dem Boden aufgesogene Flüssigkeit, obwohl deren Menge durch die so variable Transpirationsintensität bestimmt wird und die durch Konzentrationsdifferenzen veranlafsten Flüssigkeitsbewegungen aufserordentlich langsam erfolgen, bis in die Krone der höchsten Bäume, deren Gefäfse man aber für lufterfüllt hielt, getrieben werden.

Infolge des denn doch zu stark in die Augen fallenden Umstandes, dafs verhältnismäfsig nur wenige Pflanzen bluten, und dafs selbst bei diesen nach Entfaltung der Blätter aus Stammquerschnitten nicht nur kein Wasser ausgeschieden, sondern im Gegenteile dargebotenes aufgesogen wird, mufste endlich auch diese Hypothese aufgegeben werden. Die hier und da, und zwar ohne jedwede sachliche Begründung noch laut werdende Meinung, dafs bei niederen Gewächsen das Wasser durch den Wurzeldruck in die transpirierende Krone geprefst werde, ist in Anbetracht der thatsächlichen Verhältnisse gar nicht diskutierbar.

Nachdem man sich nun beim Aufsuchen der Ursache des Saftsteigens im Holze sowohl von der Kapillarität als von der Osmose im Stiche gelassen sah, griff man, von völlig unzulässigen Analogien geleitet, mit wahrer Begeisterung eine Hypothese auf, welche von einem eminenten Physiker aufgestellt wurde, der jedoch von dem anatomischen Baue des Holzes offenbar keine Kenntnis hatte. So wie in einem Cylinder aus Kreide, Gips, gebranntem Thone Wasser aufwärts geleitet wird, sollte auch das Safsteigen im Holze erfolgen.

Es ist fast ganz unbegreiflich, wie es kommen konnte, dafs diese Hypothese, und zwar ohne jede kritische Prüfung, von tonangebenden Pflanzenphysiologen in der Formulierung: das Saftsteigen ist durch die Imbibitionsfähigkeit der verholzten Zellwände bedingt und erfolgt ausschliefslich zwischen den festen Molekülen derselben, als Dogma proklamiert und von der Mehrzahl der Fachmänner gläubig adoptiert werden konnte! Mein Widerspruch blieb unbeachtet, und die von mir gegebene Erklärung des fraglichen Vorganges * wurde, mit wenigen Ausnahmen, im besten Falle ignoriert und hätte mich bald um meine wissenschaftliche Stellung gebracht. Folgende Thatsachen waren es, welche mich, abgesehen von mancherlei anderen Bedenken, zur Überzeugung führten, dafs bei dem durch die Transpiration bedingten Saftsteigen im Holze unmöglich das Imbibitionswasser der Zellwände allein in Bewegung sein könne, sondern dafs dasselbe in den Zellräumen erfolgt und durch den Luftdruck bedingt ist:

1. Das saftleitende Holz enthält so viel Wasser, dafs dasselbe unmöglich alles in den Zellwänden enthalten sein kann.

2. Durch kaum 1 cm hohe und mit Wasser injizierte Holzcylinder, welche parallel mit den Markstrahlen oder der Stammtangente geschnitten, und, um die der natürlichen Längsachse parallel verlaufenden Gefäfse auszuschliefsen, mittels

---

* Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wissensch.: „Über die Ursache des Saftsteigens in den Pflanzen". 1863. 48 und: „Wird das Saftsteigen in den Pflanzen durch Diffusion, Kapillarität oder durch den Luftdruck bewirkt?" 1864. 50.

Siegellack in fast gleich lange Glasröhren eingekittet wurden, kann selbst bei einem Überdrucke von mehreren Atmosphären kein Wasser geprefst werden. Das gleiche ist der Fall bei älteren Zweigstumpfen, deren Gefäfse bereits mit Thyllen oder einer gummiartigen Substanz gefüllt sind. Die Annahme jedoch, dafs die Wasserhüllen der Zellwandmoleküle in der Faserrichtung absolut leicht, in der darauf senkrechten aber nur aufserordentlich schwer beweglich seien, ist widersinnig.

3. Von transpirierenden Bruchweiden, welche ich in geeigneten Gefäfsen aus Stecklingen zog, wurde das Quecksilber oft über 60 cm gehoben. In Anbetracht des Mangels eines nachweisbaren Wurzeldruckes kann diese Erscheinung nicht durch Osmose bedingt sein.

4. Werden zu irgend einer Jahreszeit nicht zu zarte Längsschnitte durch das fungierende Holz von Acer, Aesculus, Salix, Syringa, Tilia etc. bei mäfsiger Vergröfserung in einem Tropfen gewöhnlichen oder mit Kohlensäure gesättigten Wassers beobachtet, so sieht man, dafs die Luftblasen in den Tracheïden sich aufserordentlich stark kontrahieren, zum Beweise, dafs dieselben vor dem Einlegen der Präparate in Wasser eine sehr geringe Tension besafsen. Die feuchte Zellwand ist nämlich leicht für Wasser, nicht aber für Luft permeabel.

Eine ganz aufserordentliche Stütze erhielt meine Theorie des Saftsteigens durch von Höhnel's handgreiflichen Nachweis des „negativen Druckes" der Gefäfsluft *.

Mit dem Eindringen des Quecksilbers in die Gefäfse von Zweigen, welche unter Quecksilber durchschnitten wurden, schien aber auch weiter die frühere Annahme bewiesen zu sein, dafs die Gefäfse aufser Luft von geringer Tension keinen Inhalt führen. Schon in meiner Abhandlung: „Über die Wasserbewegung in transpirierenden Pflanzen" (Landw. Versuchsstat. 1877. **20.** 357—389) habe ich jedoch gezeigt, dafs dieselben im Winter bei zahlreichen Holzgewächsen zum grofsen Teile mit Wasser erfüllt sind, und v. Höhnel ** war nicht wenig überrascht, als ich ihm anfangs Oktober 1878 (Mittags, bei wolkenfreiem Himmel) demonstrierte, dafs auch durch mäfsig lange, reich belaubt gewesene Zweigstücke von Acer und Tilia, welche unmittelbar vorher stark transpirierten, mittels komprimierter Luft Saft geprefst werden kann, und dafs die Impermeabilität längerer Stücke durch die Jamin'sche Kette bedingt ist. Diese für die Erklärung der Art und Weise des Wassertransportes im Holze so wichtige Thatsache, von deren Richtigkeit man sich ebenso leicht und handgreiflich überzeugen kann, wie von der geringen Tension der Gefäfsluft, habe ich mit allen ihren Konsequenzen ausführlich erörtert in der Abhandlung: „Über die Funktion der vegetabilischen Gefäfse" (Botan. Ztg. 1879. Nr. 15 und 16). Ich hielt hiermit nicht nur die schon aus zahlreichen anderen Gründen völlig absurde Imbibitions-Hypothese endlich für immer beseitigt, sondern ich hoffte auch, dafs die von mir entwickelte Theorie des Saftsteigens (welche dahin lautet, dafs der durch die Transpiration bedingte Wassertransport zum grofsen Teile in den Gefäfsen und bei den Koniferen in den gefäfsartig verbundenen Tracheïdensträngen erfolge und durch den Luftdruck bedingt sei) fortan als eine endgültig erwiesene Wahrheit müsse anerkannt werden. Aus dem vor kurzem erschie-

---

* Über den negativen Luftdruck in den Gefäfsen der Pflanzen. In Haberlandt's wiss. prakt. Untersuchungen auf dem Gebiete des Pflanzenbaues. **2.** 1877.

** Beiträge zur Kenntnis der Luft- und Saftbewegung in der Pflanze. Jahrb. f. wiss. Botan. 1879. **12.** S. 120 ff. Bereits in meiner am 12. Okt. 1878 gehaltenen Inaugurations-Rede, auf welche auch v. Höhnel hinweist, sagte ich (S. 9): Die vegetabilischen Gefäfse fungieren nicht, oder wenigstens nicht in erster Linie als Respirationsorgane, sondern als Wasserbehälter, welches erst bei mangelhafter Zufuhr mittels der Wurzeln von den saftleitenden Zellen aufgesogen wird.

nenen 1. Bande der Pflanzenphysiologie von PFEFFER ersehe ich jedoch, daſs ich mich in meiner Voraussetzung gründlich geirrt habe.

Nach PFEFFER existieren für die Bewegung des Wassers in der Pflanze nur zwei Ursachen: Imbibition und Osmose (S. 121), und auf S. 127 schreibt der Autor: „In jedem Falle ist so viel gewiſs, daſs nur vermöge der groſsen Leitungsfähigkeit verholzter Elemente die innerhalb des Stammes auf enge Bahnen eingeengte Wassermenge zu passieren vermag, welche eine belaubte Landpflanze bedarf, und daſs ohne diese gute Leitungsfähigkeit unvermeidlich die Pflanze welken und zu Grunde gehen würde, trotz der mit dem Wasserverluste sich immer steigernden Betriebskraft, welche in Imbibition der Wandungen und in den osmotischen Leistungen der Zellinhalte gegeben ist.“ „Im Holzkörper muſs die Wasserbewegung wesentlich innerhalb der Zellwandungen vor sich gehen, da auch da das zur Deckung des Transpirationsverlustes notwendige Wasser im Holze sich bewegt, wo, wie z. B. bei den Koniferen, fast nur luftführende Tracheïden ein kontinuierliches Gewebesystem bilden“ l. c. S. 121 (vergl. auch S. 40).

Als einziger Beweis für die hohe Leitungsfähigkeit verholzter Zellwandungen für Wasser wird folgender (wenigstens dem Wesen nach) zuerst von HARTIG (Bot. Ztg. 1853. 312) beschriebene Versuch angeführt: „Wird auf die obere Querschnittsfläche eines vertikal gehaltenen Holzcylinders ein Wassertropfen gesetzt, so wird dieser sogleich eingesogen, und unmittelbar darauf tritt auf der abwärts gekehrten Schnittfläche ein Wassertropfen hervor, auch wenn ein Stammstück von 1 m Länge zum Versuche genommen wurde; beim Umkehren des Cylinders wiederholt sich sogleich das Phänomen“ l. c. S. 127 *.

Alle diese Sätze sind niedergeschrieben nach der Publikation meiner citierten Abhandlungen in den Versuchsstationen und in der Botan. Zeitung, auf welche ich die Leser bezüglich der Details verweisen muſs. In der Abhandlung über die Funktion der Gefäſse habe ich den für die Erklärungsversuche des Saftsteigens fundamental wichtigen Nachweis geliefert, daſs die Hohlräume des saftleitenden Holzes zu **jeder** Jahreszeit, also auch während der lebhaftesten Transpiration, zum

---

* In meiner Abhandlung über die Funktion der Gefäſse habe ich nachgewiesen, daſs es für das Vorhandensein von auf ziemlich weite Strecken kontinuierlichen Wasserfäden im saftleitenden Holze gar keinen einfacheren und schlagenderen Beweis geben kann, als den oben mit PFEFFER's Worten beschriebenen Versuch. Selbst ganz kurze Zweigstücke mit saftführenden Gefässen verlieren sofort ihre Filtrationsfähigkeit für Wasser bei sehr geringem Drucke, wenn sie mit Quecksilber injiziert werden (was jedoch bei sehr engen Gefäſsen nicht, resp. erst bei sehr hohem Drucke gelingt), oder nachdem in die Gefäſsenden derselben Luft eingetreten ist (frische Weidenstecklinge vergröſsern ihr Gewicht bedeutend, wenn sie sofort mit einem Ende in Wasser gestellt werden, thun dies jedoch selbst nach Anbringung frischer Schnittflächen nicht mehr, wenn sie vorher einige Zeit in Luft lagen. Nach Erfüllung der Gefäſsenden mit Wasser unter geeignetem Drucke verhalten sich diese Zweige jedoch wieder so wie frisch abgeschnittene). Der in Rede stehende Versuch gelingt auch, und zwar zu jeder Jahreszeit, mit kürzeren oder längeren Stücken saftleitenden Koniferenholzes, zum handgreiflichen Beweise, daſs auch bei diesen Gewächsen gefäſsartig kommunizierende Tracheïdenstränge auf bestimmte Strecken ganz mit Wasser erfüllt sind (SACHS, die Porosität des Holzes 1877; BOEHM, Botan. Ztg. 1880. S. 36). Das Holz der drei letzten Jahresringe einer am 17. August 1880 gefällten 50 jährigen Tanne enthielt, bei 98°C. getrocknet, 68,4 p. c. Wasser, und dieses soll alles in den Zellwänden imbibiert worden sein. Die Hauptursache des groſsen Anklanges, dessen sich die Imbibitionshypothese sofort nach ihrem Bekanntwerden erfreute, war die Unkenntnis des anatomischen Baues des Koniferenholzes. In Anbetracht der widersinnigen Konsequenzen, zu denen man durch die auf mikroskopischer Betrachtung basierten Annahme, daſs das Holz der Gymnospermen ein Labyrint von Kapillarröhrchen darstelle, bezüglich des Saftsteigens geführt wurde, und gestützt auf Injektionsversuche, sprach ich schon vor HARTIG meine Überzeugung dahin aus, „daſs die Zellen des Koniferenholzes, so weit dieses Saft leitet, geschlossene Bläschen sein müssen“. Daſs auch die Gefäſse Saft führen, wuſste ich damals freilich nicht.

grofsen Teile mit Saft erfüllt sind. Dieser leicht kontrollierbaren Thatsache gegenüber ist die Behauptung, dafs der Wassertransport von der Wurzel bis zur transpirierenden Krone in den Zellwänden des Holzes erfolge, nicht minder widersinnig, als die, dafs das tierische Blut sich in den Gefäfswänden bewege.

Pfeffer ignoriert nicht nur die von mir festgestellte Thatsache der teilweisen Erfüllung der Gefäfse des saftleitenden Holzes mit Wasser, sondern nimmt von der betreffenden Arbeit überhaupt gar keine Notiz *. Am Schlusse des Kapitels: „Der Wassertransport in der transpirierenden Pflanze" ist S. 128 bemerkt: „Eine von Boehm (Sitzungsber. der Wien. Akad. 1863 und 1864; Versuchsstat. 1877. **20.**) mehrfach ausgesprochene Annahme, die Wasserbewegung werde durch Elasticität der Zellwände und durch den Luftdruck vermittelt, ist mir aus der Darstellung dieses Autors mechanisch nicht recht klar geworden. Vielleicht kommt die Sache im wesentlichen darauf hinaus, dafs eine wie eine Pumpkraft wirkende Luftverdünnung in Elementarorganen des Holzes die treibende Kraft sein soll. Über die Bedeutung dieser Luftverdünnung haben wir früher gesprochen und es wird leicht einzusehen sein, dafs diese allein nicht im Stande ist, die Wasserversorgung zu vermitteln und überhaupt selbst erst eine sekundäre, von der in Imbibition gegebenen Kräften abhängige Ursache vorstellt". Mit diesen Worten ist meine „mehrfach ausgesprochene Annahme" abgethan.

Was den mir gemachten Vorwurf der Unverständlichkeit anlangt, so erlaube ich mir zu bemerken, dafs meine Abhandlungen für vorurteilsfreie Fachkollegen berechnet sind, welche sich weder durch Phrasen blenden, noch die Mühe verdriefsen lassen, den einen oder anderen Versuch zu wiederholen. Pfeffer hat es leider unterlassen, auf die trotz aufmerksamen Studiums ihm unklar gebliebenen Stellen meiner Darstellung hinzuweisen und die Existenz meines im Drucke erschienenen populären, und wie ich versichern kann, jedem Anfänger leicht verständlichen Vortrages: „Warum steigt der Saft in den Bäumen?" (Wien 1878. Faesy und Frick; Wollny, Forschungen etc. **1.**; Ann. des sc. nat. bot. 1878; Piccioli, Revista forest. 1880) scheint demselben ganz unbekannt geblieben zu sein.

---

* Es ist viel einfacher, Thatsachen, welche mit hergebrachten Vorurteilen in unvereinbarem Widerspruche stehen, anstatt sie durch einschlägige Versuche zu widerlegen oder zu bestätigen, einfach zu ignorieren und den Autor zu miskreditieren.

In der Abhandlung: „Über den vegetabilischen Nährwert der Kalksalze" (Sitzungsber. der Wien. Akad. 1875. 1. Abt. **71.**) habe ich die Versuche beschrieben, welche ich durchgeführt habe zur teilweisen Beantwortung der Frage, ob die Aschenbestandteile notwendig sind zur Bildung von organischer Substanz oder zur Umbildung dieser in geformte Bestandteile des Zellleibes. Durch den Nachweis, dafs Keimpflanzen der Feuerbohne, welche in destilliertem Wasser gezogen wurden (abgesehen von der Beleuchtung), lange vor dem Verbrauche der Reservestoffe absterben, dafs dieses jedoch nicht der Fall ist bei der Zufuhr von Kalksalzen, glaube ich die mir gestellte Frage bezüglich der Funktion der letzteren beantwortet zu haben. Auf Grundlage der Erwägung, dafs der Kalk keiner gewöhnlichen Zellwand fehlt und dafs derselbe auch in Membranen, welche früher Tage lang in Salzsäure digeriert wurden, erst nach ihrer Veraschung nachgewiesen werden kann, wurde ich zu dem Schlusse geführt, dafs der Kalk ein wesentlicher Bestandteil der Cellulose-Wand sei. S. 260 seines Buches sagt nun Pfeffer: Im allgemeinen ist das Calcium in der Pflanze weniger beweglich als das Magnesium und bleibt deshalb gewöhnlich in relativ ansehnlicher Menge in absterbenden Organen zurück, auch wenn diese andere Stoffe zuvor zum guten Teil entleeren. Mit der Fixirung des in den Stoffwechsel eingetretenen Calciums hängt es wohl auch zusammen, dafs bei der Kultur in reinem Wasser das Wachstum von Keimpflanzen schon gehemmt wird, wenn von anderen Elementarstoffen noch disponibles Material da ist, und dafs der einfache Zusatz von etwas Kalk eine merklich weiter gehende Entwickelung zur Folge hat. Es wurde diese u. a. von Stohmann beobachtet, ebenso auch bei im Dunkeln kultivierten Feuerbohnen von Boehm, dessen Versuchsanstellungen indes nicht von genügend kritischer Fragestellung geleitet sind, um zu weiteren Schlufsfolgerungen nutzbar gemacht werden zu können". Nicht minder unwahr ist u. a. die Darstellung meiner Versuche über die Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern.

2. Darstellung meiner Theorie über die Ursache des durch die Transpiration eingeleiteten Saftsteigens.

Der Mechanismus des durch die Verdunstung bedingten Wassertransportes in einem vegetabilischen Körper, welcher aus geschlossenen Zellen und aus kapillaren Röhren mit teils flüssigem, teils gasförmigem Inhalte besteht, ist einfach genug. Denken wir uns, um die Sache ja nicht zu komplizieren, sowie es in der Figur 17 veranschaulicht ist, ein vegetabilisches Gefäfs, welches an den geschlossenen Enden von safterfüllten Zellen, seitlich jedoch von 15 Tracheïden bekleidet ist, deren jede nebst Wasser auch Luft enthält. Der Wasserfaden in dem Gefäfse sei von den Luftblasen I und II (in der Mitte der Figur 17 Taf. I) unterbrochen, welche der Zelle 6 und 12 genau gegenüberliegen und dieselbe Tension besitzen wie die Luft in den Zellen. Dieses einfache System sei seitlich gegen Verdunstung geschützt und tauche mit seinem unteren (dem Wurzel-) Ende in Wasser, während sich das obere (Blatt-) Ende in trockener Luft befinde. Die durch die Verdunstung bedingte Bewegung des Imbibitionswassers der oberen Zellwand ist durch Pfeile angedeutet, welche besagen, dafs zunächst die Micellen der äufsersten Wandschicht Wasser verlieren, dafs diese ihren Verlust von den Wasserhüllen der nächst inneren Substanzkerne decken u. s. f., und dafs endlich dem Zellraume Wasser entzogen wird.

Wäre die verdunstende Zellwand sehr zart, so müfste sie infolge des äufseren Luftdruckes in dem Gase einsinken, als der von ihr begrenzte Raum Wasser verliert. Die direkt verdunstenden Zellwände (*E*) sind jedoch gegen das Einsinken irgendwie geschützt * und werden daher, nachdem sie einen Teil ihres flüssigen Inhaltes verloren haben, ihren Nachbarzellen gegenüber zu Saugpumpen. In unserem Schema erstreckt sich die Saugwirkung der (Mesophyll-) Zelle *M*, nachdem ihr von *E* Wasser entzogen wurde, sowohl auf die Zellen 1 als auf das Gefäfs. Die unmittelbare Folge des Wasserabflusses aus diesen ist aber eine Tensionsverringerung der Luftblasen I und II. Da ein Nachrücken der ganzen Jamin'schen Kette des grofsen Reibungswiderstandes wegen nicht möglich ist, so wird auch das Gefäfsstück oberhalb I zu einer Saugpumpe. Die durch diese und die weiteren Druckveränderungen bedingte Wasserbewegung ist durch Pfeile angedeutet.

Es ist klar, dafs die durch Druckveränderungen bedingten Wasserströmungen in Bahnen erfolgen, auf welchen der geringste Widerstand zu überwinden, d. h. die geringste Zahl der Tüpfelwände zu passieren ist. Die Zellen 5 werden daher ihren Wasserverlust aus 6, 6 aus 7, 7 aber insbesondere aus dem Gefäfse decken, während letzteres (vorzüglich) von 11 gespeist wird, und dieses Spiel wird sich so weit fortsetzen, als es bei den gegebenen Verhältnissen notwendig ist, d. h. in der Regel bis zu den Wurzelhaaren, welche dann in gleicher Weise das Wasser dem Boden entziehen, oder, und zwar selbst bei blutenden Pflanzen nur ausnahmsweise, bis zu jener Stelle, welche durch den Wurzeldruck ** mit Wasser versorgt wird.

---

* Die Primordialblätter von Keimpflanzen der Feuerbohne, welche (nach frühzeitiger Entfernung der Endknospe) unter einer Glasglocke über Wasser in kohlensäurehaltiger Luft gezogen wurden, besitzen Epidermiszellen mit relativ zarten, wenig kutikularisierten Aufsenwänden und vertrocknen ungeachtet ihres Stärkereichtumes sofort, wenn die Glocke abgehoben wird.

** Auf Grundlage einiger Versuche, welche durch unsere divergierenden Ansichten über die Transpiration von Landpflanzen in absolut feuchtem Raume und über das Saftsteigen veranlafst waren, glaubte Unger schliefsen zu sollen, dafs auch bei untergetauchten Wasserpflanzen eine Vis a tergo thätig sei, durch welche das von den Wurzeln aufgenommene Wasser durch den Stengel getrieben und selbst aus unverletzten Blättern ausgeprefst werde (Sitzungsber. der Wien.

Die durch Verdunstung bewirkten Druckveränderungen in den übereinander gestellten saftleitenden Hohlräumen dürften vielleicht nicht ganz unpassend als Saugwelle bezeichnet werden, welche, nachdem einmal die geeigneten Druckverhältnisse hergestellt sind, zweifellos mit relativ grofser Schnelligkeit die ganze Pflanze von einem Ende bis zum anderen durchläuft, so dafs (bei hinreichender Bodenfeuchtigkeit) kurz nach dem Verluste einer gewissen Wassermenge durch die Blätter ein gleiches Quantum durch die Wurzeln aufgesaugt wird. Die Fortpflanzung dieser Saugwelle mufs bei sonst gleichen Verhältnissen um so leichter und schneller erfolgen, je weniger Zell-(Tüpfel-)Wände zu passieren sind, d. h. je weiter die Luftblasen in den Gefäfsen voneinander abstehen. Dieser Abstand kann in engen Tracheen gröfser sein als in weiten und darf, wie leicht einzusehen ist, eine gewisse Grenze nicht überschreiten. Diese Grenze ist bestimmt durch die Höhe, bis zu welcher in einem vegetabilischen Gefäfse mit durchfeuchteten Wänden das Wasser durch Kapillarattraktion gehoben wird. Aus einem in dieser Weise mit alternierenden Wasserfäden und Luftblasen gefüllten Gefäfse würde, selbst wenn dasselbe beiderseits offen und noch so hoch wäre, kein Wasser abfliefsen können *. Die strenggläubigen Vertreter der Imbibitionshypothese halten selbst die Möglichkeit, dafs auch in parenchymatischen Geweben, deren Zellen ganz mit Saft erfüllt sind (im Holzparenchym, in den Blättern und Trichomen etc.), die durch Verdunstung bewirkte Saftbewegung nur in den Wänden erfolge, nicht für ganz ausgeschlossen. Mit solchen Fanatikern ist selbstverständlich eine wissenschaftliche Diskussion nicht möglich.

Akad. 1861). Bald darauf hatte ich Gelegenheit, meinen verehrten Lehrer zu überzeugen, dafs seine Versuche fehlerhaft und die daraus gezogenen Schlüsse unrichtig waren (vergl. PFEFFER l. c. S. 160). PFEFFER hält das Bluten von Zweigen, welche nach PITRA'S Methode mit Ausnahme eines kurzen Stückes in Wasser eingesenkt wurden, trotz des von mir geführten Gegenbeweises (Botan. Ztg. 1880. Nr. 3) für eine osmotische Wirkung und hat die Versuche u. a. mit Zweigen von Taxus wiederholt, deren Tracheïden nach seiner Ansicht doch nur ausschliefslich Luft führen. Die Thatsache, dafs sich die Wasserausscheidung selbst bei einer Temperatur zwischen 20 und 30°C. auch im Dunkeln in der Regel erst spät und bei grün berindeten Zweigen in vollem Tageslichte, so lange sie leben, niemals einstellt, wird weder erwähnt noch erwogen l. c. S. 158.

* Dasselbe ist der Fall bei einer Kette übereinander gestellter safterfüllter Zellen, wenn der Filtrationswiderstand der Querwand von der in jeder einzelnen Zelle enthaltenen Flüssigkeit nicht überwunden werden kann. Infolge des teilweisen Luftgehaltes der saftleidenden Tracheïden ist eine durch die Schwere bedingte Filtration der in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten völlig ausgeschlossen. Die Imbibitionshypothese fordert, dafs das Wasser in den verholzten Zellwänden absolut leicht beweglich, gleichwohl aber schwerlos sei.

(Fortsetzung folgt.)

Inhalt: Boehm, J., Ursache der Wasserbewegung und der geringeren Lufttension in transpirierenden Pflanzen 106. — Brown, F. D., Fraktionierte Destillation 101. — Cooke, J. P., Luftthermometer 104. — Dixon, Flaschen mit Tropfenzähler 101. — Elliott, A. H., Apparat zur Gasanalyse 100. — Fischer, F., Ausnutzung der Brennstoffe in Dampfkesselfeuerungen 97. — Gilbert, C., Neuer Filterwägeapparat 103. — Hager, H., Thorn's Extraktionsapparat 102. — Herroun, E. F., Apparat zur Synthese von Harnstoff 99. — Schmitt, R., Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, spez. von Stickstoff 100. — Wolff, C. H., Apparat zur Bestimm. der Essigsäure in Wein und Bier 105. — Wright, A. W., Apparat zur Destillation des Quecksilbers im Vakuum 103.

Redaktion: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 8. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Februar 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

M. Kutscheroff, *Eine neue Methode der Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.* In seiner obigen Mitteilung über Vinylbromid erwähnt Vf. die Bildung von Aldehyd bei Einwirkung von H_2O und $HgBr_2$ auf Acetylen. Diese Reaktion ist eine für die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe allgemeine. Vf's. Versuche betrafen das Acetylen, Allylen und Valerylen; die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_nH_{2n-2} + H_2O = C_nH_{2n}O.$$

Nur Acetylen liefert dabei Aldehyd, in den beiden anderen Fällen wurden Ketone erhalten. Gegenwart von $HgBr_2$ ist für das Gelingen der Reaktion wirklich wesentlich. Weitere Versuche sollen zeigen, welches seine Rolle dabei ist, und ob es etwa durch andere Haloidsalze des Hg vertreten werden kann, welchen Einfluſs ferner die Konstitution der Kohlenwasserstoffe auf die Reaktion hat und wie sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe anderer Reihen gegen $HgBr_2$ und H_2O verhalten. (Vorl. Mitteil.) (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 542—45. Nov. 1881.)

N. Sokoloff, *Nitrirung von Mannit.* Beim Nitriren des Mannits mit einer Mischung von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure entsteht neben dem Hexanitromannit als Hauptprodukt in mehr oder weniger namhafter Menge auch noch ein niedrigeres Nitrirungsprodukt. Je schwächer die Salpetersäure war, desto gröſser ist der Gehalt an diesem niedrigeren Produkte. Bei Verwendung von Salpetersäure allein scheint nur dieser niedrigere Körper zu entstehen. Die Stickstoffbestimmung nach Tschelkoff's Methode ergab, daſs er höchst wahrscheinlich Pentanitromannit ist. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 516. Nov. [8.* Okt.] 1881.)

A. Saytzeff, *Überführung des Butyllactons in normale Buttersäure.* Eine wässerige Lösung des Lactons wurde mit Jodphosphor zusammengebracht, $^2/_3$ abdestilliert, aus dem Destillate mittels $AgCO_3$ etwas Silbersalz gewonnen, das jedoch keine Buttersäure enthielt. Der Destillationsrückstand gab an Äther ziemliche Mengen einer öligen Substanz ab, schwerer als Wasser. Er wurde, da darin Jodbuttersäure vermutet wurde, mit Na-Amalgam in sauerer Flüssigkeit reduziert, dann abdestilliert. Das Destillat enthielt normale Buttersäure. Die Umwandlung findet ihren Ausdruck in den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > O + HJ = \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2J \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2J \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_3 \end{matrix} + HJ$$

und ist damit der genetische Zusammenhang beider Körper experimentell erwiesen. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 555—56. Nov. 1881.)

Sydney Young, Über *Alkylfluorid.* Versuche, durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure und Isobutylalkohol das *Isobutylfluorid* darzustellen, führten zu keinem Erfolge;

ebensowenig konnte man aus Amylalkohol und Fluorwasserstoffsäure das *Amylfluorid* gewinnen. Indes ergab sich aus einer anderen Reihe von Versuchen, daſs sich das letztere durch Einwirkung von Fluorwasserstoffgas auf Amylen darstellen läſst. Es ist eine durchsichtige flüchtige Flüssigkeit von ätherartigem Geruche, welcher, wenn das Produkt mit polymeren Aminen gemischt ist, an Knoblauch erinnert, während er, wenn die Substanz genügend gereinigt ist, mehr dem Chloroform ähnelt. Der Siedepunkt liegt zwischen 72 und 92°. (Journ. Chem. Soc. **39**. 489—97. Okt. 1881.)

C. Greville Williams, *β-Lutidin.* In dem Bulletin de la Société Chimique de Paris vom 5. Juni 1880 wurde eine Notiz von Butlerow und Wischnegradsky mitgeteilt, in welcher gezeigt ist, daſs durch Einwirkung von Alkalien auf Cinchonin fast reines Chinolin und auſserdem eine flüchtige, farblose, flüssige, bei 166° siedende Base von der Formel C_7H_9N entsteht, welche die Genannten für identisch mit der vom Vf. bei der Destillation des Cinchonins mit Kali erhaltenen, also mit dem Lutidin von Anderson, hielten. An der Identität dieser Base mit dem β-Lutidin kann kein Zweifel sein; was aber die Identität zwischen Lutidin und β-Lutidin anbetrifft, so läſst sich dieselbe in Berücksichtigung der zahlreichen Thatsachen, welche der Vf. früher für die Verschiedenheit derselben angegeben hat, nicht behaupten. Ferner hat Oechsner de Koninck eine Untersuchung über Lutidin, Collidin und Parvolin veröffentlicht (**80**. 679), in welcher er mit Rücksicht auf des Vf's. Untersuchungen sagt, daſs dieser eine Base von der Zusammensetzung des Lutidins erhalten habe. Er teilt dann Analysen, Dichtigkeits- und Dampfdichtebestimmungen des β-Lutidins mit, jedenfalls ohne zu wissen, daſs Vf. dieselben schon mehrere Jahre vorher bekannt gemacht hat. Der Vf. gab in den Trans. Roy. Soc. Edinburgh die Analyse der Base und ihres Platinsalzes, ebenso die Analyse des Platinsalzes des Collidins. Das spez. Gewicht des β-Lutidins fand er bei 0° gleich 0,9555, O. de Koninck für dieselbe Temperatur 0,95035. O. de Koninck fand die Dampfdichte, mit Meyer's Apparat bestimmt, gleich 3,80, Vf. fand in zwei gut übereinstimmenden Versuchen 3,65, ebenfalls mit Hilfe des Meyer'schen Apparates. Die Formel C_7H_9N verlangt 3,699. In seiner Untersuchung über die isomeren Alkaloide gab Vf. als das Resultat der Dampfdichtebestimmungen nach Dumas' Methode 3,787 an. O. de Koninck teilte ferner als eine neue Thatsache mit, daſs das Platinchlorid des Lutidins und Cinchonins durch heiſses Wasser zersetzt wird, indem es 2 Mol. Salzsäure verliert. Der auſserordentliche Unterschied zwischen der Zersetzbarkeit der Platinsalze des Lutidins und des β-Lutidins durch siedendes Wasser war eine der zahlreichen Thatsachen, durch welche der Vf. in seiner Untersuchung über die isomeren Alkaloide 17 Jahre früher die Isomerie der beiden Basen begründete.

In Folgendem teilt der Vf. einige Resultate seiner neueren Untersuchungen über das β-Lutidin mit. Die Darstellung desselben im reinen Zustande ist eine mühsame Arbeit. Beim Destillieren von Cinchonin mit Kaliumhydrat wird ein Gemenge von wenigstens 10 Alkaloiden erhalten, von denen das β-Lutidin durch fraktionierte Destillation getrennt werden muſs.

Einwirkung von Natrium auf β-Lutidin. Das Natrium wurde dem β-Lutidin in kleinen Stückchen bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt; die Farbe desselben änderte sich in hellgelb; hierauf erwärmte man, bis das Natrium schmolz und entfernte dann das Gemenge wieder von der Lampe. Es trat eine heftige Reaktion ein und das Ganze verwandelte sich in eine Masse, welche beim reflektierten Lichte grünschwarz und beim durchscheinenden gelblichbraun erschien. Das Produkt wurde bis nächsten Tag stehen gelassen und dann 5 Minuten erhitzt; es wurde dick und gab nach dem Ausgieſsen in Wasser ein schweres braunes Öl. Pyrrol war hierbei nicht gebildet worden. Nach dem Zusatze von überschüssiger Salzsäure löste sich das Öl und bildete eine braune Flüssigkeit; diese wurde durch Platinchlorid in Fraktionen gefällt. Von den sechs Niederschlägen, welche man erhielt, war der erste gelbbraun, der zweite rehbraun, der dritte heller rehbraun, der vierte neapelgelb, der fünfte schwefelgelb. Der erste und der letzte zeigte sich unter der Lupe krystallinisch. Bringt man die Niederschläge noch feucht in das Trockenbad, so schmelzen sie, wenn sie aber vorher über Schwefelsäure gestanden haben, so lassen sie sich trocknen, ohne zu schmelzen. Die vier ersten Platinsalze wurden für sich analysiert, V und VI waren in so geringer Menge erhalten worden, daſs man sie zusammennahm. Es ergab sich I. 25,28; II. 24,82; III. 26,40; IV. 27,57 und V. u. VI. 30,28 p. c. Pt. Der zweite Niederschlag stimmte in seinem Platingehalte mit dem Platinsalze des Di-β-Lutidins überein, $2(C_{14}H_{18}N_2)HCl.PtCl_4$, oder mit einem noch höheren Polymeren, $C_{28}H_{36}N_4.HCl.PtCl_4$. Jede dieser Formeln verlangt 24,61 Pt. Die anderen Niederschläge waren wahrscheinlich Gemenge von diesem Salze mit dem Platinsalze des Di-β-Lutidins, $C_{14}H_{18}N_2.HCl.PtCl_4$, welches 33,53 p. c. Pt verlangt.

Es wurde eine zweite Darstellung unternommen, doch das Öl, welches man aus dem Rohprodukte erhielt, wurde mit Wasser destilliert. Der Siedepunkt stieg von 180 bis

über 300°. Man erhielt vier Fraktionen, von denen die vierte, die etwa bei 300° siedete, in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid fraktioniert gefällt wurde. Die Salze enthalten 24,69, 26,48 und 29,60 p. c. Pt. Der erste Niederschlag entspricht der Formel $C_{28}H_{36}N_4$.HCl.$PtCl_4$, und die anderen waren wahrscheinlich Gemenge dieses Salzes mit dem oben angegebenen. Es ist möglich, daſs der letztere Niederschlag die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}N_2$.3HCl.$PtCl_4$ hat, welche Formel 29,84 p. c. Pt verlangt.

Während der Fällung der Platinsalze aus der destillierten Base wurde die Lösung glänzend, wenngleich vorübergehend scharlachrot. Es geht offenbar aus den obigen Analysen hervor, daſs das Öl von höherem Siedepunkte im allgemeinen denselben Charakter hat als das zuerst untersuchte rohe Öl.

Natriumamalgam, durch welches das Chinolin so leicht polymerisiert wird, ist ohne Einwirkung auf das β-Lutidin.

Der Vf. versuchte hiernach die Einwirkung von Natrium auf β-Lutidin, welches in Toluol gelöst worden war; hierbei entstehen zwei Produkte: ein festes und ein flüssiges. Die feste Substanz, in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid fraktioniert gefällt, gab zwei Niederschläge von 25,30, resp. 33,33 p. c. Pt; die flüssige ebenfalls zwei mit 26,14 und 30,69 p. c. Pt. Diese Resultate zeigen, daſs das β-Lutidin durch Einwirkung von Natrium polymerisiert wird, und daſs dabei wenigstens zwei Substanzen entstehen, deren Wirkung durch fraktionierte Fällung mit Platinchlorid nicht leicht ist.

Verbindung von β-Lutidin mit Silbernitrat. Vf. hat in seiner Untersuchung über die isomeren Alkaloide gezeigt, daſs das β-Lutidin sich direkt mit Platinchlorid verbindet. Das Gleiche ist der Fall mit Silbernitrat. Wenn β-Lutidin zu einer wässerigen Lösung von Silbernitrat zugesetzt wird, so entsteht ein weiſser Niederschlag, welcher sich in Alkohol löst und durch Wasser daraus als eine schneeweiſse glänzende Masse gefällt wird. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert dieselbe in schönen, sternförmig gruppierten Nadeln. Die Analyse ergab die Formel

$$3(C_7H_9N).AgNO_3.$$

Verbindung von salzsaurem β-Lutidin mit Uranylchlorid. Mischt man salzsaures β-Lutidin mit Uranylchlorid, so entsteht ein schönes gelbes Salz von der Formel

$$2(C_7H_9NHCl).Ur_2O_2Cl_2.$$

Verbindung des schwefelsauren β-Lutidins mit Uranylsulfat. Beim Mischen einer Lösung von Uranylsulfat mit schwefelsaurem β-Lutidin entsteht nach längerem Stehen eine gelbe Masse, welche aus kleinen Krystallen besteht. Dieselbe hat nach der Analyse, bei 100° getrocknet, die Formel

$$2(C_7H_9N)H_2SO_4.Ur_2O_2.3(SO_4).$$

Pikrat des β-Lutidins. Wenn β-Lutidin zu einer starken siedenden Lösung von Pikrinsäure zugesetzt wird, so scheidet sich der gröſste Teil des entstehenden Salzes in Form eines Öles ab, welches aber beim Abkühlen krystallinisch wird. Beim Wiederauflösen desselben in siedendem Wasser und Abkühlen der Lösung gesteht das Ganze zu glänzenden gelben Nadeln von der Formel

$$C_6H_2(H.C_7H_9N)3(NO_2).O.$$

Einwirkung von Chlor auf β-Lutidin bei Gegenwart von Jod. Die Chlorierung des β-Lutidins wurde durch Hugo Müller ausgeführt; zu diesem Zwecke setzte man etwas Jod zu dem Alkaloid, erhitzte die Masse auf 100° und leitete einen Chlorstrom darüber bis zur vollständigen Sättigung. Das Produkt war eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, welche man destillierte. Der unter 220° siedende Anteil wurde mit einer verdünnten Natronlauge gewaschen und dann mit Salzsäure behandelt, worauf eine klebrige grüne Substanz von eigentümlichem Geruche ungelöst blieb. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der filtrierten Flüssigkeit entstand ein körniger Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen einen Platingehalt von 23,49 p. c. ergab. Die Formel $2(C_7H_6Cl_3N.HCl)PtCl_4$ verlangt 23,74 p. c. Hieraus folgt, daſs das Produkt ein dreifach gechlortes β-Lutidin enthält. (Chem. N. **44.** 307—8. 30. [15.] Dez. 1881. London, Roy. Soc.)

Richard Möhlau und **P. Oehmichen,** Über *Dibrom- und Tribrom-o-Amidophenetol und einige Derivate derselben.* Wenn man die durch Einwirkung von Brom auf das Anilin und die drei Toluidine, deren salzsaure Salze oder Acetverbindungen erhaltenen Produkte bezüglich ihrer Konstitution einer vergleichenden Betrachtung unterwirft, so kommt man mit R. H. C. Nevile und A. Winther (**80.** 343) zu dem Schlusse, daſs das Brom beim Eintritt in den Kern dieser Basen zum Amid in die Parastellung tritt, und falls selbige schon besetzt sein sollte, die Orthostellung einnimmt. Die Metastellung scheint indessen vom Brom nicht besetzt werden zu können. Unter Berücksichtigung der eingangs normierten Entstehungsweise sind folgende gebromte Verbindungen als bekannt aufzuzählen:

Aus dem Anilin wurde gewonnen ein Monobromanilin (NH_2.Br) = (1. IV) und ein Tribromanilin (1.II.IV.VI). Das Paratoluidin, als Acetverbindung, lieferte ein Monobromparatoluidin (CH_3.Br.NH_2) = (1.III.4) und, als salzsaures Salz, ein Dibromparatoluidin (1.III.4.V). Aus der Acetverbindung des Metatoluidins entstanden ein Monobromtoluidin (1.3.VI) und zwei Dibromtoluidine (1.3.IV.VI) und (1.II.3.VI); aus dem salzsauren Metatoluidin resultierte ein Tribromtoluidin von der Zusammensetzung (1.II.3.IV.VI). Das Orthotoluidin, als Acetverbindung, ergab ein Monobromtoluidin (1.2.V). Das salzsaure Salz lieferte ein Dibromtoluidin (1.2.III.V). Nach Gerver läſst sich aus dem Orthotoluidin auch ein Tribromtoluidin gewinnen. In letzterem müſste nun ein Bromatom zum Amid unzweifelhaft in Metastellung stehen und damit hätte die eben erläuterte Substitutionsregelmäſsigkeit Widerspruch erfahren.

Dieser Umstand bewog Nevile und Winther (Ber. Chem. Ges. **13**. 965), den Gerver'schen Versuch teils in der ursprünglichen, teils in abgeänderter Form zu wiederholen. Sie gelangten jedoch stets zu dem Resultate, daſs sich durch Einwirkung von Brom auf Orthotoluidin oder dessen salzsaures Salz, in alkoholischer oder wässeriger Lösung, niemals ein Tribromtoluidin bildet.

Die Vff. haben zur weiteren Erörterung verschiedene Versuche angestellt, worüber sie berichten. Zuvor haben sie den Gerver'schen Versuch wiederholt, wobei es ihnen ebenfalls nur gelang, ein Dibromtoluidin zu erhalten. Weiter haben sie zur Bromierung ein aromatisches Amid gewählt, welches an Stelle des Methyls Äthoxyl enthält, d. h. das o-Amidophenetol. Es wurde beim Bromieren dieser Base ein Produkt erhalten, welches sich als identisch mit dem Dibrom-o-Amidophenetol erwies. Hiernach läſst sich eine Analogie des Toluidins mit dem o-Amidophenetol nicht verkennen. Bezüglich der Konstitution des letzteren glauben die Vff. der Wahrheit nahe zu kommen, wenn sie dieselbe folgendermaſsen zusammengesetzt betrachten: $C_6H_2(OC_2H_5)^1.(NH_2)^2.(Br)^3(Br)^5$. Auffallenderweise aber gelingt es ohne die geringste Schwierigkeit, nach ganz demselben Verfahren mit Anwendung dreier Moleküle Brom ein Tribromamidophenetol darzustellen. Demselben kommt entweder die Formel $C_6H_2(OC_2H_5)^1(NH_2)^2(Br)^3(Br)^4(Br)^5$ oder $C_6H_2(OC_2H_5)^1(NH_2)^2(Br)^3(Br)^5(Br)^6$ zu. Diese Verbindung ist beim gelinden Erwärmen über ihren Schmelzpunkt leicht zersetzbar, indem daraus farblose, strahlenförmig gruppierte Nadeln eines bromwasserstoffsauren Salzes sublimieren, während sich auſserdem Bromwasserstoffsäure in reichlicher Menge entwickelt, und eine voluminöse Kohle hinterbleibt. Berücksichtigt man, daſs, wie oben gezeigt, die Darstellung des entsprechenden Tribromtoluidins aus o-Toluidin nicht gelang, so erscheint die Ansicht einigermaſsen berechtigt, daſs in der Metastellung zum Amid sich befindende Bromatom besitze eine gröſsere Beweglichkeit als die übrigen und veranlasse die erwähnte Zersetzung.

Unter Anwendung der Griess'schen Reaktion wurden aus den genannten beiden Bromsubstitutionsprodukten die entsprechenden Azoverbindungen erhalten. Das Dibrom-o-Amidophenetol gab, nachdem es mit Alkohol unter Zusatz von Salpetersäure suspendiert und mit einem Strom salpetriger Säure behandelt worden war, prismatische Nadeln eines salpetersauren Dibromdiazophenetols, welches beim Erhitzen mit Wasser nicht, wie erwartet wurde, den Monoäthyläther des dibromierten Brenzkatechins, sondern ein Dibromphenetol, wahrscheinlich $C_6H_3(OC_2H_5)^1(Br)^3(Br)^5$ gab. Der gleichen Erscheinung begegneten die Vff. bei den Derivaten des Tribromamidophenetols, welches durch die Griess'sche Reaktion zuvor in salpetersaures Dibromdiazophenetol übergeführt werden konnte, aus dem man dann durch Behandlung mit Wasser ein Tribromphenetol erhielt. (Journ. pr. Chem. **24**. 476—485. Dez. 1881. Dresden.)

O. Prinz, Zur *Kenntnis der Opiansäure*. Die Untersuchungen, deren Resultate der Vf. in dieser Arbeit mitteilt, wurden in der Absicht angestellt, analog der Bildungsweise von Isotrichlorglycerinsäure aus Gallussäure, Salicylsäure und Phenol, sowie von Oxymethintricarbonsäure (Carboxytartronsäure) aus Protokatechusäure, durch Oxydation der von der Protokatechusäure sich ableitenden Opiansäure Körper der sogen. Fettreihe zu erhalten. Diese Erwartungen haben sich nicht erfüllt: die Opiansäure erfährt bei der Einwirkung oxydierender Agentien keine tiefergehende Zersetzung; einige der letzteren bilden, und zwar unter geeigneten Verhältnissen in nahezu berechneter Menge, Substitutionsprodukte; andere lassen die Opiansäure unverändert. Die Resultate faſst der Vf. in folgende Sätze zusammen. Durch salpetrige Säure in wässeriger Lösung oder bei Ausschluſs von Wasser wird Opiansäure nicht verändert. Salpetersäurehydrat erzeugt mit Opiansäure drei Körper: Nitroopiansäure, Nitrohemipinsäure und einen Körper von der Zusammensetzung: $(C_{10}H_{10}NO_6)_x$. Nitroopiansäure wird durch Zinnchlorür zu Azoopiansäure reduziert. Azoopiansäure nimmt beim Kochen mit Barytwasser die Elemente des Wassers auf unter Bildung einer zweibasischen Säure, welche eine Amidoverbindung ist. Chlorsaures Kali und Salzsäure bilden aus Opiansäure: Monochloropiansäure, Dichloropiansäure und Chloranil. Brom wirkt gleichfalls substituierend. Methylnoropiansäure ist eine zweibasische

Säure. Die Darstellung aus Opiansäure geschieht am besten mit Salzsäure unter geeigneten Umständen, die Reinigung mittels eines Barytsalzes. Methylnoropiansäure wird durch ein Chlorgemisch in ein Chlorsubstitutionsprodukt, durch salpetrige Säure bei Ausschluſs von Wasser zu Oxalsäure umgewandelt. Hemipinsäure giebt mit Fünffach-Chlorphosphor ihr Anhydrid. Rohes Opiansäurechlorid wird durch Zink- und Salzsäure reduziert; das Produkt ist nicht Opianaldehyd, sondern das isomere Meconin. (Journ. pr. Chem. **24**. 353—374. Nov. [Aug.] 1881. Leipzig, KOLBE's Labor.)

R. Schmitt und **M. Andresen**, *Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen.* Als Ergänzung ihrer früheren Mitteilung (**31**. 453) geben die Vff. zuvörderst einige weitere Mitteilungen über Darstellung und Eigenschaften des Trichlor-p-Amidophenols, $C_6HCl_3.OH.NH_2$, und des Trichlorchinonchlorimids, $C_6HCl_3.O.NCl$, und beschreiben dann die Versuche über die Einwirkung aromatischer Amine auf das letztere. Mit Anilin setzt sich das Trichlorchinonchlorimid leicht in salzsaures Anilin, Chlorammonium und Dichlorchinondianilid um.

$$C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O\\ >\\NCl\end{cases} + 3C_6H_5H_2N + H_2O = C_6\begin{cases}Cl_2\\ \left(N{C_6H_5 \atop H}\right)_2\\O_2\end{cases} + C_6H_5H_2NHCl + H_4NCl.$$

Das Dichlorchinondianilid bildet prismatische Blättchen von gelbbrauner Farbe, welche einen geringen Metallglanz zeigen; es ist unlöslich in Wasser, äuſserst schwer löslich in Alkohol und Aether, am besten in heiſsem Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure wird es mit tiefblauer Farbe gelöst. In derselben Weise setzt sich das Trichlorchinonchlorimid auch mit Orthoamidophenetol um; es entsteht hier das Dichlorchinondiorthoxyäthylanilid:

$$C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O\\ >\\NCl\end{cases} + 3C_6H_4{OC_2H_5 \atop NH_2} + H_2O = C_6H_4{OC_2H_5 \atop NH_2HCl} + H_4NCl$$

$$+ C_6\begin{cases}Cl_2\\(NHC_6H_4OC_2H_5)_2.\\O_2\end{cases}$$

Das Dichlorchinondiorthoxyäthylanilid krystallisiert in bräunlichschwarzen, feinen Nädelchen oder beim langsamen Abkühlen aus der alkoholischen Lösung in tiefbraunen, glänzenden, 4—5 mm langen Prismen. Es ist unlöslich in Wasser, kann deshalb aus alkoholischer Lösung durch Wasser ausgefällt werden und scheidet sich dann mit grasgrüner Farbe ab. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Dichlorchinondianilid, nur leichter als dieses. Gegen Alkalien ist es indifferent, auch verändert es sich nicht beim Kochen mit Salzsäure. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit schön blauer Farbe gelöst. Bei ca. 200° schmilzt es zu einem braunen Öl.

Die Umsetzung des Trichlorchinochlorimids mit den primären aromatischen Aminen ist, wenn man die beiden vorliegenden Fälle typisch nehmen darf, eine weitergehende, als vorausgesetzt werden konnte. Die groſse Neigung der Chinone, Amine zu bilden, welche zuerst A. W. HOFMANN richtig interpretierte, und die jetzt durch die Arbeiten von SCHULZ und namentlich von ZINCKE als allen Chinonen zukommend festgestellt ist, bewirkt, daſs sich an dem Chinonchlorimid, gleichzeitig mit der Amidierung auch die Umsetzung in Chinon, auf Kosten eines Wassermoleküls vollzieht, dadurch daſs der Chlorstickstoffrest durch ein Sauerstoffatom ersetzt und selbst in Chlorammon ungewandelt wird. Bemerkenswert ist bei der Reaktion, daſs die Anilide nicht zwei, sondern nur ein Chloratom und das letzte Wasserstoffatom substituieren. Dieser Vorgang beweist, wie wenig die Natur des Elementes, welches durch die Anilide vertreten wird, eine Rolle bei der Umlagerung spielt, die Substitution erfolgt nur, wie es scheint, an einem ganz bestimmten Ort, welcher durch die Stellung der beiden Sauertoffatome bedingt wird. Ist diese Annahme gerechtfertigt, so kann nur ein Dichlorchinondianilid (Chloranilanilid) existieren, und es muſs dasjenige, welches HESSE zuerst durch Einwirkung von Anilin auf Tetrachlorchinon (Chloranil) darstellte, mit dem aus Trichlorchinon-Chlorimid gewonnenen identisch sein, und ferner müſste das Trichlorchinon durch Einwirkung von Anilin in dasselbe Anilid umgesetzt werden. Nach den Mitteilungen von SCHULTZ und NEUHÖFFER (Ber. Chem. Ges. **10**. 1792) entsteht aber bei der Reaktion von Anilin auf Trichlorchinon nicht Dichlorchinondianilid, sondern ein Monochlorchinondianilid. Da das Trichlorchinon zu dem von dem Vff. dargestellten Trichlorchinonchlorimid in so naher Beziehung steht, so muſste dieses abweichende Verhalten der beiden gegen Anilin auffallen. Sie haben daher diese

Reaktion mit chemisch reinem Trichlorchinon wiederholt, und zwar stellten sie letzteres aus dem salzsauren Trichlor-p-Amidophenol mittels Brom dar. Diese Darstellungsmethode, welche ANDRESEN bei der Überführung des p-Amidothymols in Thymochinon so bewährt gefunden hatte (**31**. 355), lieferte auch hier eine quantitative Ausbeute. Die Vff. haben außer Anilin auch noch o-Amidophenetol in alkoholicher Verdünnung auf das Trichlorchinon einwirken lassen, und in beiden Fällen erhielten sie ein Dichlorchinon- und nicht ein Monochlorchinonanilid, welches sich ganz gleich wie das aus dem Trichlorchinonchlorimid dargestellte verhielt.

Um auch die Einwirkung tertiärer aromatischer Amine zu studieren, ließen die Vff. Dimethylanilin auf das Trichlorchinonimid einwirken und erhielten eine glatte Reaktion nach folgender Gleichung:

$$C_6\left\{\begin{matrix}Cl_3\\ H\\ O\\ >\\ NCl\end{matrix}\right. + 2\,C_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix} = C_6\left\{\begin{matrix}Cl_3\\ H\\ O\\ >\\ NC_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\end{matrix}\right. + C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}HCl.$$

Die hierbei auftretende Verbindung ist durch Substitution des einwertigen Radikals $C_6H_4N(CH_3)_2$ für 1 Atom Cl entstanden. Indem die Vff. dieses Radikal *Dimethylanilen* nennen, halten sie den Namen *Trichlorchinondimethylanilenimid* für die neue Verbindung als den geeignetsten. Dasselbe bildet Krystallnadeln, welche im reflektierten Lichte, wenn der auffallende Lichtstrahl mit der Längsachse in eine Ebene fällt, goldgrün, dagegen tiefrot, wenn der Lichtstrahl senkrecht zu dieser Achse auffällt. Die Krystalle sind in Wasser unlöslich, doch in heißem lösen sich Spuren davon, da dieses eine blaue Farbe annimmt. Sie sind ferner schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, ebenfalls leicht in Äther, Benzol und Chloroform. Die Lösungen sind sämtlich tief grünblau, und die Farbe überträgt sich leicht auf Faserstoffe. In ganz verdünnter Salpetersäure löst sich das Trichlorchinondimethylanilenimid anfangs mit tief violetter Farbe, welche aber sehr bald verschwindet. Gegen reduzierende Mittel ist es sehr empfindlich. Durch Ammoniumsulfhydrat wird es vollständig entfärbt, indem unter Wasserstoffaddition eine Leukobase *Trichlordimethylanilenamidophenol* entsteht. Bei Einwirkung von schwefliger Säure tritt neben dieser Leukobase auch noch eine Sulfosäure Trichlordimethylanilenamidophenolsulfonsäure auf, welche nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_6HCl_3ONC_6H_4N(CH_3)_2 + SO_2 + H_2O = C_6Cl_3\left\{\begin{matrix}OH\\ SO_3H\\ N\begin{matrix}H\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}\end{matrix}\right.$$

Das Trichlordimethylanilenamidophenol $C_6HCl_3.OH.NH.C_6H_4N(CH_3)_2$ ist in Wasser, selbst in heißem, fast unlöslich, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform; das beste Lösungsmittel ist heißer Alkohol, aus dem es zweckmäßig umkrystallisiert wird. Es hat als Phenolderivat die Fähigkeit, sich mit Ammoniak, sowie Alkalien zu verbinden; diese Salze können aber nicht isoliert werden, weil die Lösungen derselben unter dem Einfluß der Atmosphäre sich außerordentlich rasch tief blau färben. Schüttelt man die ammoniakalische farblose Lösung mit Luft, so färbt sie sich rasch blau, und es scheiden sich die charakteristischen Nadeln von Trichlorchinondimethylanilenimid ab. Diese Rückbildung des Farbstoffes gelingt außerordentlich leicht, sobald man auf eine alkoholische Lösung der Leukoverbindung Chlorkalklösung oder irgend ein anderes Oxydationsmittel wirken läßt; es scheiden sich dann die prachtvollen grünen Nadeln sehr bald aus. Der Schmelzpunkt der Leukoverbindung liegt bei 138—139°, sobald Verflüssigung beginnt, färbt sich dieselbe tief blau; wenig über dem Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich das Trichlordimethylanilenamidophenol lebhaft. Sein salzsaures Salz ist sehr beständig und krystallisiert in dünnen, glänzenden, rhombischen Tafeln; ebenso das salzsaure Salz, welches in weißen Nadeln krystallisiert.

Die Trichlordimethylanilenamidophenolsulfonsäure $C_6Cl_3.SO_3H.OH.NHC_6H_4N(CH_3)_2$ krystallisiert in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen, die unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol sind. Sie bildet mit Alkalien und Ammoniak in Wasser leicht lösliche Salze. (Journ. pr. Chem. **24**. 426—443. Nov. 1881. Dresden.)

Eug. Bamberger, Über die *Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf Phenylsenföl* bei Gegenwart von Wasser (zur Lehre von der Katalyse). II. Mitteilung. Hierbei entsteht zunächst durch Addition von Phenylsenföl zum Guanidin Guanylphenylsulfoharnstoff, $S = C\begin{matrix}<NHC_6H_5\\ <NH.CNHNH_2\end{matrix}$, welcher sich durch kochendes Wasser wiederum in Kohlen-

säure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Guanidin spaltet. Von diesen Spaltungsprodukten werden durch Einfluſs des zugleich anwesenden Phenylsenföles die letzteren beiden fixiert, und zwar das Anilin, um damit Sulfocarbanilid, und das Guanidin, um den ursprünglich vorhandenen Guanylphenylsulfoharnstoff wieder aufzubauen. Letzterer erleidet wiederum dieselbe Spaltung unter der Einwirkung neuer Quantitäten Phenylsenföl; daher abermalige Bildung von Sulfocarbanilid und abermalige Regeneration von Guanylphenylsulfoharnstoff, und dieses Spiel wiederholt sich bis zum Verschwinden des Phenylsenföles. Hiernach ist begreiflich, daſs bei der Zersetzung von Phenylsenföl durch Guanidincarbonat und stark verdünnten Alkohol die Isolirung des intermediär gebildeten Guanylphenylsulfoharnstoffes nicht gelingt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2638—42. 12. Dez. [29. November] 1881. Berlin.)

Georg Bender, Notiz über die *Bildung eines p-Amidostyrols und der Paracumarsäure* aus p-Nitrozimmtsäure. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2359—61. 14. Nov. [22. Oktober] 1881.)

Paul Friedländer, Über die *Nitrierung von p-Nitrozimtsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 2575—77. 28. [18.] Nov. 1881. München.)

L. Claisen und **A. Claparède**, Über eine *neue Bildungsweise der Cinamylameisensäure* durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Brenztraubensäure. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2472—73. 28. [1.] Nov. 1881. Bonn.)

S. Gabriel und **Rudolf Meyer**, Über einige aus der *Dinitrophenylessigsäure darstellbare Verbindungen.* Nitrosooxindol; Derivate des Nitrosomethyl-o-Nitrobenzols: o-Nitrobenzaldehyd, methyliertes Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol, o-Nitrobenzonitril. Nitrosomethyl-o-Amidobenzol, methyliertes Nitrosomethyl-o-Amidobenzol. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2332—41. 14. Nov. [24. Okt.] 1881. Berlin.)

H. E. Armstrong und **N. C. Graham**, Untersuchungen über das *Substitutionsgesetz in der Naphtalinreihe.* II. Teil. Fortsetzung von **81**. 53. Das Produkt, welches Armstrong und Stallard (**81**. 553) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Naphtol erhalten haben, ist nicht identisch mit der isomeren Naphtolsulfonsäure, welche Dixon für Rumpf patentiert erhalten hat (Chem. N. **44**. 46), sondern nur β-Naphtolsulfonsäure β-$C_{10}H_7OSO_3H$. Dieselbe Substanz wird leichter und in theoretischer Menge durch Einwirkung von SO_3HCl auf eine kalte Lösung von β-Naphtol in Schwefelkohlenstoff erhalten. Sie geht durch Behandlung mit Brom in Bromnaphtol, identisch mit dem aus Brom und β-Naphtol erhaltenen, über und giebt bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure Dinitronaphtol. Die Bildung einer Dinitroverbindung erklärt sich daraus, daſs das Mononitronaphtol durch verdünnte Salpetersäure leicht in die Dinitroverbindung übergeführt wird. β-Naphtylsulfat wurde durch Erhitzen im Wasserbade in Schäffer's β-Naphtolsulfonsäure umgewandelt. Wird es mit SO_3HCl behandelt, so geht es in Schäffer's Sulfat über. Dieses wird durch Einwirkung von Brom in Bromnaphtolsulfonsäure übergeführt, welche identisch ist mit der, welche man durch Bromieren der Schäffer'schen Säure oder durch Einwirkung von SO_3HCl auf gewöhnliches Brom-β-Naphtol erhält. Das Brom und die Sulfongruppe nehmen also nicht dieselbe Stelle ein, wenn das Sulfat mit Brom, beziehentlich mit SO_3HCl behandelt wird. In ähnlicher Weise giebt β-Naphtylacetat das Acetat der Schäffer'schen Säure, wenn man es mit SO_3HCl behandelt. Die Vff. zeigen ferner, daſs die von ihnen dargestellte dritte isomere Naphtalindisulfonsäure ein bei 126° schmelzendes Chlorid giebt. Mit PCl_5 wird dieses Chlorid in Dichlornaphtalin umgewandelt, welches identisch mit dem δ-Dichlornaphtalin zu sein scheint. Durch Einwirkung von SO_3HCl auf Naphtalin haben sie eine vierte Disulfonsäure erhalten. Ihr Chlorid schmilzt bei 180° und giebt γ-Dichlornaphtalin beim Destillieren mit Phosphorpentachlorid. (Chem. N. **44**. 282—83. 9. [1.] Dez. 1881. London, Chem. Soc.)

Peter Griess, Bemerkungen zu dem Aufsatze: „Über *β-Naphtoldisulfosäure und Dioxynaphtalindisulfosäure.* Patentrecht (**80**. 820.) (Ber. Chem. Ges. **14**. 2325. 14. Nov. [29. Aug.] 1881.)

H. Schiff, Über *Helicin, Arbutin und Paraconin.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 2559—62. 28. [12.] Nov. 1881. Florenz, Istituto superiore.)

T. Reibstein, Über die *Komensäure.* Die Komensäure $C_6H_4O_5$ entsteht aus der Mekonsäure durch Kochen mit Salzsäure unter Abgabe von einem Molekül Kohlensäure. Sie ist eine einbasische Oxysäure; obgleich sie zwei durch Metalle vertretbare Atome enthält, besitzt sie nur ein Carboxyl und vermag infolge dessen auf dem Wege der gewöhnlichen Ätherbildung (durch Einleiten von Salzsäure in absoluten Alkohol, welcher die Komensäure suspendiert enthält nur ein Alkoholradikal an Stelle von Wasserstoff aufzunehmen; das eine Wasserstoffatom scheint demnach mit Sauerstoff verbunden als Hydroxyl darin enthalten zu sein, dessen chemischer Charakter dem Hydroxyl der Phenole nahe kommt, aber noch stärkere sauere Eigenschaften besitzt, wie durch folgende Formel

ausgedrückt wird: $C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$. Der Vf. beschreibt den Komensäureäthyläther und den Acetylkomensäureäthyläther und geht dann über zur Darlegung seiner Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Komensäure.

Übergiefst man Komensäure mit Salpetersäure, so tritt vollständige Zersetzung ein, wendet man aber Komensäureäther an, so erhält man durch eine glatte Reaktion den Nitrokomensäureäthyläther, $C_5H(NO_2)O_2.OH.COOC_2H_5$, in Form kleiner gelben Nadeln, die sich in Alkohol, Äther und heifsem Wasser ziemlich leicht lösen und von siedendem Wasser nicht zersetzt werden; Schmelzp. 147°. Es wurden von diesem Äther das Na-, Ka-, Ba-, Ca- und Ag-Salz dargestellt. Durch Reduktion des Nitrokomensäureäthyläthers mit Zinn und verdünnter Salzsäure erhielt man *Amidokomensäure*, $C_5H(NH_2)O_2.OH.COOH$, weifse, seidenglänzende Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser, welches bei 110° fortgeht; es ist in kaltem Wasser und starkem Alkohol schwer löslich; die wässerige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine indigblaue Färbung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in rot übergeht und zuletzt verschwindet.

In Äther ist die Amidoverbindung fast unlöslich. Das salzsaure Salz derselben bildet weifse, glimmerartige Schuppen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Leitet man in eine ätherische Lösung von Komensäureäther Ammoniak, so entsteht zunächst ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher das Ammonsalz des Äthers ist und sich bei längerem Einleiten in das Ammonsalz des Amids verwandelt, welches ebenfalls in Äther unlöslich ist. Filtriert man den Niederschlag ab und versetzt ihn mit Salzsäure, so fällt das Amid, $C_5H_2O_2.OH.CONH_2$, als schwerer, krystallinischer Niederschlag zu Boden. Das Komenamid ist mit der Komenaminsäure isomer.

Komenaminsäure, $C_5H_3.NO.OH.COOH + 2$ Aq. Diese entsteht durch Kochen von Komensäure mit Ammoniak; sie geht, wenn man sie in absolutem Alkohol suspendiert und Salzsäuregas einleitet, in den Komenaminsäureäther über. Von diesem wurde das Barytsalz mit 2 Aq dargestellt. Komenaminsäure bildet sich auch, wenn man reine Bromkomensäure mit starkem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 150° erhitzt; man erhält dann das Ammoniaksalz der Säure.

Oxykomensäure, $C_5HO_2(OH)_2COOH + 2$ Aq, bildet sich durch Einwirkung von Barytwasser auf eine wässerige Lösung von Bromkomensäure; durch Zersetzung des hierbei entstandenen Barytsalzes mit Salzsäure und Eindampfen der Lösung etc. gewinnt man die freie Säure, welche aus Wasser in langen weifsen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, oder in kleinen kurzen Prismen mit 1 Mol. Wasser krystallisiert. Ihr Äthyläther bildet kleine, gut ausgebildete Prismen, die bei 204° schmelzen, sich leicht in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Wasser lösen. Die Oxykomensäure, sowie ihr Äther giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue Färbung. Vf. hat aufserdem das Diacetylderivat dieses Äthers und von der Oxykomensäure das Am-, Ba- und K-Salz dargestellt.

Oxykomenaminsäure, $C_5H_2(OH)_2COOH$ (?). Die Oxykomensäure erleidet durch Kochen mit Ammoniak keine Veränderung; erhitzt man sie aber mit starkem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 150—160°, so erhält man eine schwach gefärbte Lösung, welche das Ammonsalz der Oxykomenaminsäure enthält. Diese fällt auf Zusatz von Salzsäure in braunen Krystallen aus, aus denen durch Behandlung mit Tierkohle kleine, weifse Nadeln erhalten werden können. Sie ist mit der Amidokomensäure isomer, zeigt aber ganz andere Eigenschaften, sie steht zu dieser in derselben Beziehung, wie die Pyromekazonsäure (Ost) zur Amidopyromekonsäure.

$C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ Komensäure	$C_5H_3O_2.OH$ Pyromekonsäure
$C_5H(NH_2)O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ Amidokomensäure	$C_5H_2(NH_2)O_2.OH$ Amidopyromekonsäure
$C_5H_2NO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$ (?) Oxykomenaminsäure	$C_5H_3NO(OH)_2$ (?) Pyromekazonsäure

Dafs die Oxykomenaminsäure und ebenso die Komenaminsäure Analoga der Pyromekazonsäure sind, kann wohl keinem Zweifel unterliegen; ihre Beziehungen zur Komensäure und Pyromekonsäure, insbesondere die Funktion des Stickstoffatoms, sind indessen noch zu ermitteln. Die Annahme von zwei Hydroxylen in der Pyromekazonsäure würde ihre Be-

ziehungen zum chinonartigen Pyromekazon, $C_5H_3NO_3$, am einfachsten erklären. (Journ. prakt. Chem. **24.** 276—93. Leipzig, KOLBE's Labor.)

A. Ladenburg, *Zerlegung des Tropins.* Die beiden Verbindungen: *Tropilen,* $C_7H_{10}O$, und *Tropiliden,* C_7H_8 (**81.** 726) wurden leicht und in gröſseren Mengen durch die Zerlegung von Methyltropidinjodür und Dimethyltropinjodür erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2403—6. 14. [5.] Nov. 1881.)

D. Howard und **J. Hodgkin,** Über ein *neues Alkaloid der Chinarinde.* Die Vff. haben in der Rinde von China cuprea, welche FLÜCKIGER beschrieben hat, ein neues Alkaloid aufgefunden, welches dieser Species eigentümlich zu sein scheint und von dem Cinchonamin von ARNAUD (**81.** 768) bestimmt verschieden ist. Diese Rinde wurde zuerst im Jahre 1871 eingeführt; sie ist ihrem Äuſseren, ihrer Härte und Zähigkeit nach von allen anderen Chinarinden verschieden. Ihr Wert ist sehr schwankend, indem einzelne Proben gar kein Chinin, andere bis 2 p. c. enthalten. Es wurde ferner darin etwas Chinidin und Cinchonin, aber kein Cinchonidin gefunden. Das neue Alkaloid steht hinsichtlich seiner allgemeinen Eigenschaften und der Zusammensetzung seines Platinsalzes dem Chinin nahe; es unterscheidet sich davon nur durch die Löslichkeit seiner Salze und die Leichtigkeit, mit der es aus Äther krystallisiert. Die Vff. geben ihm den Namen *Homochinin.* 100 ccm Äther lösen bei 12° 0,57 g des Alkaloides auf. Seine Löslichkeit nimmt zu, wenn andere Alkaloide zugegen sind; es bildet leicht übersättigte Lösungen. Das Sulfat krystallisiert in kürzeren Nadeln, als das des Chinins und enthält 6 Mol. Wasser. Wasser von 100° löst 1 p. c., von 12° 0,25 p. c. Das Disulfat ist auſserordentlich löslich und fluoresciert, das Oxalat, Tartrat, Hydrochlorat, Nitrat und Hydrojodat wurden ebenfalls dargestellt. Die Rotation des Alkaloids und seiner Salze ist fast identisch mit dem des Chinins. (Chem. N. **44.** 301. 23. [15.] Dez. 1881. London, Chem. Soc.)

K. Kraut, *Zur Geschichte des Tropins.* Vf. stellt durch eine historische Darlegung seinen Anteil gegenüber den von LADENBURG (Ber. Chem. Ges. **14.** 2126) erhobenen Ansprüchen an der Geschichte des Tropins fest. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2474—76. 12. Dez. [12. Nov.] 1881. Hannover.)

Edward H. Rennie, Über *neue Chininderivate.* Es ist bekannt, daſs sich Chinin in kalter konzentrierter Salpetersäure ohne Färbung (RIEGEL) und ohne Bildung von Pikrinsäure (LIEBIG) löst; die Reaktion scheint aber nicht weiter studiert worden zu sein. Die folgenden Versuche wurden unternommen, um die Einwirkung einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure auf Chinin zu studieren. Setzt man Chinin in gröſserer Menge zu dem Säuregemische, so erwärmt sich das Ganze und eine heftige Reaktion tritt ein unter Entwickelung reichlicher Mengen roter Dämpfe. Wenn man nur kleine Mengen Chinin nimmt und den Zusatz öfter wiederholt, während man zugleich die Flüssigkeit abkühlt, so löst sich das Alkaloid fast ohne Gasentwickelung auf und giebt eine rotgelbe Flüssigkeit. Da die Entstehung einer Nitroverbindung in diesem Falle möglich ist, so wurde eine groſse Menge wasserhaltiges Chinin einer Mischung von gleichen Volumen konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure in der zuletzt beschriebenen Art behandelt, das Ganze eine Zeit lang stehen gelassen, dann mit einer groſsen Menge Wasser verdünnt und mit überschüssigem Ammoniak versetzt.

Es entstand sofort ein reichlicher brauner Niederschlag. Da eine vorläufige Prüfung zeigte, daſs diese Substanz nicht die Eigenschaften des gewöhnlichen Chinins besitzt, so wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, von dem Filter genommen und mit Äther gewaschen, um das unveränderte Chinin zu beseitigen; hierauf wurde über Schwefelsäure bei 100° getrocknet. Alle Versuche, die Substanz zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl; sie ist schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Säuren, giebt aber mit letzteren keine krystallisierbaren Salze. Seine salzsaure Lösung giebt in Platinchlorid einen Niederschlag, welcher sehr unbeständig zu sein scheint. Bei 200° wird die Verbindung zersetzt unter Entwickelung reichlicher Mengen Gas. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel eines Dinitrochininhydrates, $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_2, H_2O$, stimmen. Die Unmöglichkeit, den Körper in krystallinischem Zustande zu erhalten und die aus diesem Grunde mangelnde Garantie für die Reinheit des Produktes lassen indes diese Formel zweifelhaft erscheinen, wenngleich das allgemeine Verhalten für ein Nitroderivat spricht. (Journ. Chem. Soc. **39.** 469—71. Okt. 1881.)

H. Ritthausen, Über die *Eiweiſskörper der Ölsamen:* Haselnüsse (Corylus tubulosa), Wallnüsse (Juglans regia), Candlnuts (Aleurites triloba) und Rettigsamen (Raphanus sativus.) (Journ. prakt. Chem. **24.** 257—73. 1881.)

Bruno Grosser, Über das *ätherische Öl der Früchte von Coriandrum sativum.* Das Corianderöl hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, und ist somit isomer dem Borneol und dem Monohydrat des Terpentinöles. Es spaltet sehr leicht Wasser ab, indem dabei entweder aus zwei Molekülen $C_{10}H_{18}O$ ein Molekül Wasser abgespalten wird, und $C_{20}H_{34}O$

entsteht, oder es spaltet sich, entweder beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, oder für sich im zugeschmolzenen Rohre, aus einem Molekül $C_{10}H_{18}O$ ein Molekül Wasser ab, indem ein Terpen $C_{10}H_{16}$ entsteht. Dem entsprechend giebt das Corianderöl beim Behandeln mit Jod Cymol. Es bildet eine feste Natriumverbindung sowie zusammengesetzte Äther, es mufs demnach eine Hydroxylgruppe enthalten und ihm daher die Formel $C_{10}H_{17}OH$ gegeben werden. Die Chlorverbindung $C_{10}H_{17}Cl$ und die Jodverbindung $C_{10}H_{17}J$ unterstützen diese Ansicht. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung wird erhalten: als erstes Oxydationsprodukt ein Keton $C_{10}H_{16}O$, für das auf Grund seines Verhaltens die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_7H_{13})'''C}{CH_3}\!>CO$ als wahrscheinlich anzusehen ist. Bei weiterer Oxydation durch neutrale verdünnte Kaliumpermanganatlösung resultieren:

$$CO_2,\ C_2H_4O_2 \text{ und } C_6H_{10}O_4,$$

letztere isomer mit Adipinsäure und höchst wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure. Bei vollständiger Oxydation mit konzentrierter alkalischer Permanganatlösung werden nur Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2485—2508. 28. Nov. [28. Okt.] 1881. Breslau.)

Rudolf Müller, Über *Methyläthylessigsäure und Oxymyristinsäure im ätherischen Öle der Früchte von Angelica Archangelica L.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2476—84. 28. Nov. [28. Okt.] 1881. Breslau.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

H. Ritthausen, Über die *Verbreitung der Myronsäure in den Samen von Brassica napus und Brassica rapa (Raps- und Rübsensamen).* Eine zufällige Beobachtung veranlafste den Vf., eine gröfsere Anzahl Proben von Raps- und Rübsen-Prefskuchen auf Myronsäure zu prüfen, wobei sich ergab, dafs letztere stets diese Säure als einen nie fehlenden Bestandteil enthalten, dagegen konnte ihre Gegenwart in Rapskuchen nicht nachgewiesen werden. (Journ. prakt. Chem. **24.** 273—75. 1881.)

von Rechenberg, Über den *Gehalt der tierischen und pflanzlichen Fette an freien Fettsäuren.* (Journ. prakt. Chem. **24.** 512—20. Nov. [Okt.] 1881. Leipzig; C.-Bl. 1881. 746.)

Über die Ursache der Wasserbewegung und der geringeren Lufttension in transpirierenden Pflanzen

von

JOSEPH BOEHM.

(Fortsetzung.)

Anders verhält es sich jedoch der Meinung gegenüber, dafs die Wasserbewegung in safterfüllten Organen und Organteilen, und zwar speziell in den Wurzeln und Blättern, durch osmotische Kräfte bewirkt werde. Es mufs jedoch bei einiger Überlegung sofort einleuchten, dafs diese Ansicht die thatsächlichen Erscheinungen nicht nur nicht erklärt, sondern mit denselben in dem offensten Widerspruche steht.

Die einzig sicheren Kriterien für die Wirksamkeit osmotischer Kräfte in ausgewachsenen Zellen bestehen bekanntlich darin, dafs letztere bei reichlicher Wasserzufuhr entweder ihr Lumen vergröfsern oder platzen, oder, wie bei blutenden Pflanzen, unter bestimmten Bedingungen Saft abscheiden. Bei sehr vielen Pflanzen läfst sich jedoch zu keiner Jahreszeit ein Wurzeldruck nachweisen und die Wasserausscheidung gewisser Pflanzenorgane in absolut feuchtem (für längere Zeit bekanntlich sehr schwer herstellbarem) Raume ist durch Oxydationsprozesse, d. i. durch Wärme, bedingt.

Die Wassermenge, welche von einer gesunden Pflanze bei gleichbleibender Temperatur und Bodenfeuchtigkeit in kurzen, unmittelbar aufeinander folgenden Zeitperioden, also bei wesentlich gleichem Zellinhalte, verdunstet, ist in erster Linie eine Funktion der Luftfeuchtigkeit und der Beleuchtung. Umgekehrt wird bei

einer ausgewachsenen Pflanze der Wasserimport aus dem Boden in die Wurzeln und aus dem Stamme in die Blätter, oder vielmehr aus den Blattnerven in das Blattparenchym ausschliefslich durch die Transpirationsintensität bedingt und geregelt. Mit diesen unbestrittenen Thatsachen ist die Annahme, dafs die Wasserversorgung der Wurzeln und Blätter gleichwohl durch osmotische Kräfte bewirkt werde, um so unvereinbarer, als diese überhaupt nur sehr langsam wirken und in gegebenem Falle gar nicht nachgewiesen werden können*. Andererseits kann bei einiger Überlegung, besonders an der Hand obigen Schemas** (s. Fig. 17 Taf. I in vor. Nr.) unmöglich ein Zweifel darüber bestehen, dafs die durch Transpiration bedingte Wasserbewegung in den safterfüllten Zellen parenchymatischer Gewebe ebenso wie die in den saftleitenden Hohlräumen des Splintes ein durch Druckdifferenzen in den benachbarten Zellen bedingter Saugungsprozefs ist.

3. *Experimentelle Begründung meiner Theorie über die Ursache des Saftsteigens.*

In der Abhandlung über die Funktion der vegetabilischen Gefäfse habe ich gezeigt, dafs Pflanzen der Bruchweide, welche aus in Wasser gestellten Zweigen gezogen wurden, nach mehrmonatlicher Kultur sehr häufig von oben her vertrocknen, und dafs dieses Absterben ausnahmslos von der Erfüllung der Gefässe mit Thyllen begleitet ist, während die Gefäfse des gesunden Holzes, sowie die der meisten Stammpflanzen, Luft und Wasser führen. Aus diesen und anderen Erscheinungen zog ich den Schlufs, dafs die Saftleitung zu den transpirierenden Blättern vorzüglich in den Gefäfsen erfolge. Eine mir damals rätselhafte Ausnahme hiervon schien bei Ailantus, Amorpha, Paulownia und Robinia, zu denen sich später noch

* In dem Vortrage: Warum steigt der Saft in den Bäumen? sagte ich: Zahlreiche und auffällige Lebenserscheinungen sind durch Osmose bedingt, wie z. B. das Bluten des Weinstockes und vieler anderer Pflanzen, die Abscheidung zahlreicher Sekrete, die Wasserversorgung und Turgescenz aller jugendlichen Organe etc. Von den meisten Pflanzenphysiologen wird auch heute noch die durch Verdunstung eingeleitete Wasserbewegung in safterfüllten Zellen der Blätter als ein rein osmotischer Vorgang betrachtet. Infolge der Neubildung organischer Substanz in den assimilierenden Zellen soll die osmotische Spannung derselben immer auf der erforderlichen Höhe erhalten werden, um sie zu befähigen, ein dem verdunsteten gleiches Wasserquantum den inneren Nachbarzellen zu entziehen. Dafs diese Ansicht irrig ist, ergiebt sich aus folgendem:

1. Die durch osmotische Spannungsdifferenzen verursachte Wasserbewegung ist eine aufserordentlich langsame.

2. Die direkt transpirierenden, d. i. die Epidermiszellen, enthalten in der Regel kein Chlorophyll und können daher aus Kohlensäure und Wasser osmotisch wirksame Substanzen nicht erzeugen. Die in den Oberhautzellen enthaltene Flüssigkeit ist allem Anscheine nach von gewöhnlichem Wasser nicht wesentlich verschieden. (Die Transpiration durch kutikularisierte Wände ist allerdings eine sehr geringe.)

3. Wenn in den Blattzellen stark osmotisch wirksame Substanzen vorhanden gewesen wären (wie dies thatsächlich in gewissen Zellen von Nektarien und Wurzeln vieler Pflanzen der Fall ist), so müfste bei Blättern von Pflanzen, welche im feuchten Raume assimilieren, auf der Oberhaut und in Intercellularräumen Wasser abgeschieden werden, was jedoch niemals geschieht. Um den Zellwänden der saftzuführenden Blattstiele das Imbibitionswasser, abgesehen von der Schnelligkeit, mit welcher dies bei lebhafter Transpiration zu geschehen hätte, überhaupt entziehen zu können, müfsten in den Zellen des Blattparenchyms geradezu ungeheuer grofse osmotische Spannkräfte aufgespeichert sein (bei PITRA'S Versuchen mit beblätterten Zweigen und einzelnen Blättern sind diese schon längst abgestorben, wenn das Bluten beginnt. Vergl. PFEFFER l. c. S. 156).

4. Aus der Annahme, dafs die Wasserbewegung in transpirierenden Blättern durch osmotische Spannungsdifferenzen des Inhaltes benachbarter Zellen verursacht werde, würde folgen, dafs in gleicher Weise auch in den sogen. parenchymatösen Hölzern das Saftsteigen bewirkt werde, was wohl niemand wird behaupten wollen.

** Man vergleiche hiermit auch die Figur auf S. 386 des 20. Bandes der landw. Versuchsstat. oder auf S. 9: Warum steigt der Saft in den Bäumen?

Catalpa und Diospyros * gesellten, stattzufinden. Indem nämlich bei jenen Pflanzen, deren Gefäfse auch zur Zeit der lebhaftesten Transpiration Saft führen, diese Saftmenge nach dem Blattfalle sich vergröfsert, enthalten bei den genannten Gewächsen zur Winterszeit die Gefäfse des letzten Jahresringes nur Luft von gewöhnlicher Tension, während die des älteren Splintes von den Nachbarzellen aus mit Thyllen (Catalpa, Paulownia, Robinia) oder, und zwar weniger vollständig, mit einer gummiartigen Substanz ** (Ailantus, Amorpha, Diospyros) erfüllt werden. Aus dem weiteren Umstande, dafs (wie aus der Aufsaugung von Quecksilber beim Abschneiden der Zweige unter letzterem, und aus Injektionsversuchen mit komprimierter Luft hervorgeht) bei Pflanzen mit saftführenden Gefäfsen die Tracheen des etwas älteren Holzes wasserreicher sind, als die eben ausgebildeten, wurde der Schlufs veranlafst, dafs bei Robinia, Amorpha etc., im Gegensatze zu den übrigen Stammpflanzen, das Saftsteigen nur in den (Zellen und) Tracheïden erfolge. Zu meiner Befriedigung bin ich nun an der Hand weiterer Versuchsresultate in der Lage, zu konstatieren, dafs ein solcher Unterschied zwischen Pflanzen mit saftleitenden Gefäfsen und solchen, denen ich nur luftführende Tracheen zuschrieb, nicht nur nicht besteht, sondern dafs sich gerade bei letzteren aufserordentlich leicht und mit mathematischer Sicherheit darthun läfst, dafs das Saftsteigen im Holze, ganz unserem Schema entsprechend, ausnahmslos zum grofsen Teile in den Gefäfsen erfolgt. Als das diesbezüglich geeignetste Studienobjekt ist die gemeine Akazie zu empfehlen, ein Baum, der die gleich zu beschreibenden Erscheinungen nicht nur in recht auffälliger Weise zeigt, sondern behufs Wiederholung der Versuche auch überall zu haben ist.

Werden Zweige oder niedergebogene Bäumchen von Robinia in möglichst horizontaler Lage Mitte Juni unter Quecksilber durchschnitten, so erscheint das Holz nach Entfernung der Rinde von graulichen, sehr verschieden langen Striemen, den mit Quecksilber erfüllten Gefäfsen, durchzogen. In einem Falle hatte ein solcher Streifen eine Länge von 117 cm ***. Diese Quecksilberinjektion beschränkt sich ausschliefslich auf die Gefäfse des eben in der Anlage begriffenen Jahresringes und erstreckt sich auch hier nicht auf alle.

Werden gegen 20 cm lange Stücke eines in Luft abgeschnittenen Zweiges mit

---

* Molisch, Anatomie des Holzes der Ebenaceen. Sitzungsb. der Wien. Akad. 80. Bd. S. 54. 1. Abt. 1879.

** Die Annahme, dafs die gummiartige Substanz, welche sich bei sehr vielen Pflanzen (an Stelle der Thyllen) in den Gefäfsen des Kernholzes und in alten Aststumpfen findet, ein Umwandlungsprodukt der Gefäfswand sei, ist, wie ich schon wiederholt betont habe und wie man sich mittels des Mikroskopes und durch das spez. Gewicht überzeugen kann, ebenso unrichtig wie die Behauptung, dafs in gleicher Weise bei den Koniferen das Harz gebildet werde.

*** Besonders weit dringt das Quecksilber in die jungen Tracheen nur bei jenen Pflanzen ein, deren Gefäfse sich im folgenden Winter mit Luft von gewöhnlicher Tension, und später, mehr oder weniger vollständig, mit Thyllen oder Gummi erfüllen.

Im 12. Bande der Jahrb. für wiss. Botan. S. 88 hat v. Höhnel selbst gezeigt, dafs die auf seinen früheren Versuchen gezogenen Schlüsse über die Gröfse des „negativen Druckes" der Gefäfsluft aus dem Grunde nicht richtig sind, weil auf die Lage der Zweige, während sie unter Quecksilber abgeschnitten wurden, keine Rücksicht genommen wurde. In Anbetracht des Umstandes jedoch, dafs die Quecksilber aufsaugenden Gefäfse aufser Luft auch stets Wasser führen, ist es klar, dafs aus der Höhe, bis zu welcher das Quecksilber in die Gefäfse der unter Quecksilber abgeschnittenen Zweige eingesaugt wird, auf die Tensionsgröfse der Gefäfsluft überhaupt ein Schlufs nicht zulässig ist. „Die Höhe, bis zu welcher das Quecksilber steigt, ist bei gleicher Gefäfsweite teils von der Lufttension, teils von dem Abstande und der Länge der Wasserfäden bedingt. Dadurch erklärt sich die weitere, ebenfalls von v. Höhnel gemachte Beobachtung, dafs auch in Luft abgeschnittene Zweige Quecksilber einsaugen, wenn sie sofort in einiger Entfernung von der alten Schnittfläche unter Quecksilber durchschnitten werden. Beim Fällen der Zweige drang nämlich die Luft nur so weit in die Gefäfse ein, bis der Reibungswiderstand der nun

Luft injiziert, so entweicht aus den jüngsten Gefäſsen der entgegengesetzten Schnittfläche eine zuckerhaltige Flüssigkeit und Luft, und zwar von ersterer aus dem untersten Stücke sichtlich weniger als aus den folgenden, besonders den oberen Stücken, wohin dieselbe beim Abschneiden des Zweiges durch die eingesaugte Luft gepreſst wurde. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch, daſs bei sehr geringem Wasserdrucke — einem auf die obere Schnittfläche gebrachten Tropfen — das unterste Stück schlecht oder selbst gar nicht permeabel ist, im Gegensatze zu den oberen Stücken, selbst wenn diese bedeutend länger sind. Diese groſse Filtrationsfähigkeit beschränkt sich jedoch, sowie die eben beschriebene Quecksilbereinsaugung, nur auf das ganz durchnäſst aussehende Holz des eben in der Anlage begriffenen Jahresringes, dessen Gefäſse, besonders die engeren, teilweise und sicher oft auf relativ groſse Strecken, mit Saft erfüllt sind. Nach Entfernung dieses Holzes, oder zur Winterszeit, nachdem sich die Gefäſse mit Luft von gewöhnlicher Tension erfüllt haben, werden selbst sehr kurze Zweigstücke erst dann für Wasser bei sehr geringem Drucke durchlässig, nachdem die noch thyllenfreien Gefäſse bei viel gröſserem Drucke mit Wasser injiziert wurden.

Das Holz von Robinia geht bekanntlich frühzeitig in braunes Kernholz über. So lange dieses jedoch nicht geschehen ist, füllen sich die zahlreichen Parenchymzellen gegen den Herbst hin alljährlich mit Stärke, welche im Frühjahre wieder verbraucht wird. Dieser Splint mit so zahlreichen Elementen, denen die Zellqualität selbst von jenen nicht abgesprochen werden kann, welche sämmtliche Tracheen und Tracheïden ohne Bedenken für „tote“ Gebilde erklären (PFEFFER l. c. S. 122), ist vom zweiten Jahre ab, d. i. nach vollständiger Erfüllung der Gefäſse mit Thyllen, selbst in sehr kurzen Stücken bei einem Drucke von mehreren Atmosphären, sowohl für Luft als für Wasser völlig impermeabel. Diese Thatsache dürfte denn doch wohl schlagend genug sein, um jedermann zu überzeugen, daſs die groſse Wasserleitungsfähigkeit des saftleitenden Holzes nicht die Folge einer hohen Leitungsfähigkeit verholzter Zellwände, sondern durch den Wassergehalt der Gefäſse bedingt und hierfür ein geradezu glänzender Beweis ist, falls es überhaupt eines solchen bedarf. Enthält ein Gefäſs eines Zweigstückes nur Flüssigkeit, so genügt schon, wie bei irgend einem durch Flächenattraktion gefüllten Röhrchen, der geringste Druck, um, selbstverständlich nicht den ganzen Wasserfaden, sondern die centralen Moleküle desselben in Bewegung zu setzen. Durch Unterbrechung des Wasserfadens mit Luftblasen wird die JAMIN'sche Kette gebildet und damit die Filtrationsfähigkeit verringert und endlich ganz aufgehoben.

Bei Robinia — und wie diese verhalten sich auch Ailantus, Amorpha, Catalpa, Diospyros und Paulownia — sind also nur die Gefäſse des eben in der Entwickelung begriffenen Jahresringes teils mit Saft und teils mit Luft von sehr geringer Tension erfüllt. Diese Thatsache, zusammengehalten mit den oben angedeuteten Erscheinungen, welche ich bei Weidenstecklingen beobachtet und in der Bot. Ztg. 1879 beschrieben habe, brachten mich auf die Vermutung, daſs bei den bezeichneten Gewächsen der Wassertransport zur transpirierenden Krone vorzüglich

---

näher aneinander geschobenen Wasserfäden und der dazwischen befindlichen Luft dem äuſseren Luftdrucke das Gleichgewicht hielt“ (Bot. Ztg. 1879. S. 227). Bei längerem Liegen der abgeschnittenen Zweige in Luft wird selbstverständlich vorerst ein Teil des flüssigen Gefäſsinhaltes aufgesaugt und dadurch die Tension der Gefäſsluft verringert. Mit fortschreitender Aufsaugung des flüssigen Gefäſsinhaltes erfüllen sich die Tracheen von ihren durchschnittenen Enden aus mit Luft von gewöhnlicher Tension. PFEFFER sagt l. c. S. 110: „Um eine Wiederbildung verdünnter Luft in abgeschnittenen Zweigen zu ermöglichen, ist ein Verschluſs der geöffneten Gefäſse nötig, welche nach v. HÖHNEL (Bot. Ztg. 1879. S 320) durch die an der Schnittfläche austretenden schleimigen Stoffe und nach Einstellen in Wasser auch durch anderweitige Bildung schleimiger Massen bewerkstelligt wird“.

nur in dem jüngsten Holze erfolge. Die ersten diesbezüglichen Versuche machte ich anfangs Juni vor. Jahres (1880) bei einer Akazie, welche im Frühjahre 1877 entästet wurde und deren Triebe sehr üppig waren. Nur bei den dicksten derselben (mit einem Durchmesser von 3 cm am unteren Ende) begann der Kern sich zu bräunen. Das junge, durch seine grünliche Färbung ausgezeichnete Holz hatte nur die Dicke einer Gefäſsweite, so daſs die Annahme, alles aufsteigende Wasser oder doch der gröſste Teil desselben werde in dieser schmalen Holzlage geleitet, nicht sehr wahrscheinlich war. Um so unverhoffter war der Erfolg der Versuche.

Zweige, welchen bei sorgfältiger Schonung des Holzes ein ringförmiger, 1 cm langer und durch Baumwachs ersetzter Rindenstreifen entnommen wurde, erhielten ihre Blätter teilweise frisch bis anfangs September. Wurde jedoch auſser der Rinde auch das junge Holz entfernt, so erschlafften die jungen Blätter und Zweigspitzen in der Regel schon nach kurzer Zeit. Bei günstigen Transpirationsbedingungen begannen auch ausgewachsene Blätter sich alsbald schraubig einzurollen, erholten sich aber meist wieder während der Nacht. Ende Juni, nach mehreren sonnigen Tagen, waren bei allen zwölf Versuchsästen sämtliche Blätter vergilbt und vertrocknet. Geradezu überraschend war aber das Resultat der Versuche, wenn auſser dem in der Anlage begriffenen Jahresringe nur noch eine kleine Schicht des vorjährigen Holzes abgetragen wurde. In diesem Falle welkten die Blätter bei sämtlichen ein- bis dreijährigen Zweigen ebenso oder fast ebenso schnell, wie bei gleichartigen Zweigen, welche ganz abgeschnitten wurden. Ganz ähnlich verhielten sich auch daumen- bis armdicke Äste von Ailantus *. Bei analogen Versuchen mit ein- und mehrjährigen Zweigen von Bäumen und Sträuchern, welche in sämtlichen Gefäſsen des Splintes Saft führen, erhielten sich die Blätter bis zum Herbste selbst dann noch frisch, wenn blos ein kleiner Teil des Holzes unversehrt blieb. Bei tief gehender Ringelung müssen die Zweige, um das Abbrechen derselben zu verhindern, durch Holzschienen gestützt werden.

Die eben beschriebenen Folgen von Ringschnitten machen es selbstverständlich **, daſs Zweige von Robinia und Ailantus gegen übereinander greifende Kerbschnitte auf den gegenüberliegenden Seiten viel empfindlicher sind als Gewächse, bei denen die Gefäſse des ganzen Splintes mit Saft erfüllt sind. Während sich bei diesen bezüglich der Saftleistung meist gar keine schädlichen Folgen zeigen, selbst wenn die Einschnitte nur 3—4 cm weit voneinander entfernt sind, erhalten sich die Blätter von Robinia und Ailantus nur dann dauernd frisch, wenn dieser Abstand mindestens gegen 20 cm beträgt.

In Anbetracht dieser leicht kontrollierbaren Thatsachen darf man wohl hoffen, daſs die ja schon aus zahlreichen anderen Gründen völlig widersinnige Hypothese:

---

* Aus dem Umstande, daſs bei Ailantus und Robinia ein relativ kleiner Teil des Stengelumfanges genügt, um einer reich beblätterten Krone selbst bei günstigen Transpirationsbedingungen das notwendige Wasser zuzuleiten, ergiebt sich, daſs die Aufwärtsbewegung desselben mit auſserordentlicher Schnelligkeit erfolgen kann.

Ein ebenfalls im Frühjahre 1877 entkronter alter Akazienbaum entwickelte nur mehr spärliche Triebe und vertrocknete im Herbste vorigen Jahres. Auf dem Stammquerschnitte zeigte sich, daſs alle Gefäſse des schmalen Splintes mit Thyllen erfüllt waren. Die Todesursache lag also hier zunächst in der Sistierung der Wasserleitung (Bot. Ztg. 1879. S. 254).

** Ebenso selbstverständlich ist es, daſs Holzwürfel mit saftführenden Hohlräumen anfangs durch die Querschnittfläche mehr verdunsten als durch die Tangential- oder Radialfläche. Splintwürfel von Robinia oder Ailantus (einem Baume, welcher unter normalen Verhältnissen jedenfalls erst im späteren Alter Kernholz bildet), würden, nach Entfernung der saftleitenden Schicht sofort durch die Hirnfläche weniger Wasser verdunsten, als durch die Wölb- oder Spiegelfläche. (Vergl. PFEFFER l. c. S. 126. — BOHEM, Über das Absterben der Götterbäume. Wien 1881. FAESY und FRICK.)

das Saftsteigen erfolge nur in den verholzten Zellwänden, als denn doch gar zu absurd, endlich aufgegeben werde. Bei gar keinem anderen vegetabilischen Lebensvorgange liegen Ursache und Wirkung klarer zu Tage, als bei der durch die Transpiration bedingten Wasserbewegung, welche in Anbetracht der thatsächlichen Verhältnisse gar nichts anderes sein kann als die physikalisch notwendige Folge der Elasticität der Zellwände und des Luftdruckes.

4. *Ursache der geringen Lufttension in den Tracheen und Tracheïden des saftleitenden Holzes.*

Die im Vorstehenden erörterte und begründete Theorie der Wasserbewegung in transpirierenden Pflanzen, welche sich kurz als ein durch Druckunterschiede in den saftleitenden Räumen bedingter Filtrationsprozeſs definieren läſst, habe ich in ihren Grundzügen bereits im Jahre 1863 entwickelt. Bezüglich des Wassertransportes im Holze fordert dieselbe, daſs die Luft in den saftleitenden Tracheïden eine relativ geringe Tension besitze. Aus meinen Manometer-Versuchen mit aus Stecklingen gezogenen Weidenpflanzen folgte, daſs diese bei letzteren höchstens dem Drucke einer 12 cm hohen Quecksilbersäule entspricht. In einer Weise, welche jedes „Miſsverständnis" ausschlieſst, wurde, wie schon erwähnt, ein Gleiches für die Gefäſsluft von v. Höhnel nachgewiesen. Über die Art und Weise jedoch, wie diese Luftverdünnung zu Stande kommt, habe ich mich unter anderem in den landwirtschaftl. Versuchsstat. **20.** 374—75. 1877 in folgender Weise ausgesprochen:

„Es scheint mir fast selbstverständlich, daſs die Spannung der Luft in den jungen Gefäſsen, nachdem deren flüssiger Inhalt von den saftleitenden Zellen aufgesogen wurde, nur eine sehr geringe ist". Die mit der Transpirationsintensität variirende Gröſse des Wassergehaltes der saftleitenden Gefäſse und die damit zusammenhängende Tension der Gefäſsluft habe ich eingehend besprochen in dem citierten Vortrage: Warum steigt der Saft in den Bäumen? und in der Abhandlung: Über die Funktion der Gefäſse (man vergl. hiermit Pfeffer's Citate l. c. S. 109 und 110).

Durch die Entfernung der in den Gefäſsen enthaltenen Flüssigkeit wird allerdings begreiflich, wie die geringe Lufttension in den Gefäſsen entsteht, nicht aber wie es kommt, daſs dieselbe sich erhält*. „Die Thatsache der geringen Tension

---

* Die Antwort auf die Frage nach den Druckverhältnissen, welche sich unter der Voraussetzung einer gleichbleibenden Luftmenge in den saftleitenden Hohlräumen herstellen müssen, nachdem die Transpiration längere Zeit unterbrochen war, ergiebt sich aus den Elementen der Hydrostatik.

Hätte das von der Wurzel aufgesogene Wasser auf seinem Wege zu den Blättern keinen Widerstand zu überwinden, so müſsten sämtliche saftleitende Hohlräume (unter der thatsächlich zu treffenden Voraussetzung, daſs der Druck der Flüssigkeit eines bestimmten Hohlraumes sich nicht auf den nächst unteren fortsetzt) stets unter dem Atmosphärendrucke stehen. Nach der Imbibitionshypothese wäre selbstverständlich ein „negativer Druck" in den Hohlräumen des saftleitenden Holzes gar nicht möglich, denn die Hypothese fordert ja eine geradezu absolut leichte Verschiebbarkeit der flüssigen Micellenhüllen. So ätherischer Natur ist nun der aufsteigende Pflanzensaft nicht; es hat derselbe bei seinem Übertritte von einem saftleitenden Hohlraume in den benachbarten die Reibungswiderstände der Scheidewände zu überwinden, und daher ist es klar, daſs in den saftleitenden Hohlräumen nicht nur ein „negativer Druck" entstehen, sondern auch nach andauernder Sistierung der Verdunstung fortbestehen muſs. Die Gröſse dieser Druckdifferenzen innerhalb der saftleitenden Hohlräume und der äuſseren Atmosphäre ist offenbar ein Maſs für die Gröſse des Reibungswiderstandes, den das aufsteigende Wasser in den zu passierenden Scheidewänden zu überwinden hat. Hieraus erklärt es sich, daſs zahlreiche Holzpflanzen durch frisch hergestellte Aststumpfe auch im Winter bei einer Temperatur über 0 Grad Wasser aufsaugen, indem dies nun bei Überwindung geringerer Widerstände, als von der Wurzel her,

„der Holzluft“ ist um so rätselhafter, als ja den lebenden Holzzellen fortwährend der zu ihrer Atmung nötige Sauerstoff zugeführt werden muſs und in dem aus dem Boden aufgenommenen Wasser relativ viel Luft enthalten ist.

---

möglich ist (s. landw. Versuchsstat. **20.** 365—369 und Warum steigt der Saft in den Bäumen S. 16). v. HÖHNEL sprach, entgegen meinen Angaben, die Ansicht aus, „daſs der negative Druck der Holzluft im Winter in der Regel 10 cm nicht übersteigt“ (Jahrb. für wiss. Bot. **12.** 119). Am 22. März 1880 wurde von wasseraufsaugenden Aststumpfen des Weiſsdornes (Crataegus) das Quecksilber bis 40 cm hoch gehoben, und v. HÖHNEL, in dessen Beisein die Versuche gemacht wurden, überzeugte sich auch, daſs die an Stelle des Wassers in die Manometer eingesaugte Luft aus den Gefäſsen stammt und nicht, wie er angab (l. c. S. 82 und 83), durch die Rinde eintritt.

(Schluſs folgt.)

Kleine Mitteilungen.

Schmelzen des Glases mit heiſser Luft, von J. REESE. Im Gegensatze zu der gewöhnlichen Einrichtung, die Luft erst durch die Feuerung gehen zu lassen, ehe sie in den Ofen geht, dient beim REESE'schen Ofen die Feuerung nur dazu, die Regeneratoren zu erhitzen; die Flamme und Verbrennungsgase gehen nicht durch den Ofen, während lediglich die auf 1000 bis 1500° erhitzte Luft das Glas schmilzt und läutert. Wenn die heiſse Luft den Ofen durchzogen hat, wird sie noch dazu benutzt, die Wärmegleichheit in den Regeneratoren aufrecht zu erhalten, resp. dieselben aufzuwärmen. Beim Schmelzen mit heiſser Luft ist keine Bedeckung des Glases nötig, welche dasselbe gegen die schwefligen und anderen schädlichen Gase zu schützen hätte, die kostspieligen Häfen werden daher überflüssig. Während in geschlossenen Häfen das Gemenge erst in 36 Stunden läutert, ist der Prozeſs beim REESE'schen Verfahren schon nach 12 Stunden beendet. Für eine Mischung für Scheibenglas sollen Gefäſse ähnlich dem Bessemer-Apparate angewendet werden. (Ind.-Bl. **18.** 357. 12. Nov. 1881.)

Inhalt: Armstrong, H. E., und N. C. Graham, Substitutionsgesetz in der Naphtalinreihe 119. — Bamberger, E., Einwirk. von kohlens. Guanidin auf Phenylsenföl 118. — Bender, G., Bildung eines p-Amidostyrols und Paracumarsäure aus p-Nitrozimtsäure 119. — Boehm, J., Ursache der Wasserbewegung und der geringeren Lufttension in transpirierenden Pflanzen 122. — Claisen, L., und A. Claparède, Neue Bildungsweise der Cinamylameisensäure 119. — Friedländer, P., Nitrierung von p-Nitrozimtsäure 119. — Gabriel, S., und R. Meyer, Verbb. aus der Dinitrophenylessigsäure 119. — Griess, P., β-Naphtoldisulfosäure und Dioxynaphtalindisulfosäure 119. — Grosser, B., Äther. Öl aus Coriandrum sativum 121. — Howard, D., und J. Hodgkin, Neues Alkaloid der Chinarinde 121. — Kraut, K., Geschichte des Tropins 121. — Kutscheroff, Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe 113. — Ladenburg, A., Zerlegung des Tropins 121. — Möhlau, R., und P. Oehmichen, Dibrom- und Tribrom-o-Amidophenetol 115. — Müller, R., Methyläthylessigsäure und Oxymyristinsäure in Angelica Archangelica L. 122. — Prinz, O., Zur Kenntnis der Opiansäure 116. — v. Rechenberg, Gehalt der Fette an Fettsäuren 122. — Reese, J., Schmelzen des Glases mit heiſser Luft 128. — Reibstein, T., Komensäure 119. — Rennie, E. H., Neue Chininderivate 121. — Ritthausen, H., Eiweiſskörper der Ölsamen 121; Myronsäure in Raps- und Rübsensamen 122. — Saytzeff, A., Überführung des Butyllactons in normale Buttersäure 113. — Schiff, H., Helicin, Arbutin und Paraconin 119. — Schmitt, R., und M. Andresen, Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen 117. — Sokoloff, N., Nitrirung von Mannit 113. — Williams, C. G., β-Lutidin 114. — Young, S., Alkylfluorid 113.

Verlag von **Friedrich Vieweg** und **Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Von

H. E. Roscoe und **C. Schorlemmer.**

Dritter Band:

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.

Erste Abteilung. Preis 12 Mark.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No 9. **Chemisches Central-Blatt.** 1. März 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

P. Schützenberger, *Eine chemische Anomalie.* Der Vf. machte bei einigen Analysen von kaukasischem Petroleum die Beobachtung, dafs bei der Berechnung derselben die Summe von C und H trotz aller angewandten Vorsicht mehr als 100 betrug. Er sah sich hierdurch veranlafst, das Faktum durch Analysen anderer Substanzen zu verifizieren. Reines Anilin und Benzol zeigten dieselbe Anomalie; 100 Teile Benzol, C_6H_6, gaben Wasser und Kohlensäure in einer solchen Menge, dafs die Summe der daraus berechneten Gewichte für C und H = 101 bis 101,5 war, es wurden hierbei alle Fehlerquellen wohl beachtet und in Rechnung gezogen und mehr als 150 Versuche ausgeführt. Der Vf. versuchte nur reine Substanzen herzustellen, welche 100 p. c. und andere, welche 101 p. c. gaben. Hierbei fand er, dafs kaukasisches Petroleum, Anilin und Benzol, wenn sie mit Natrium oder Kupfer erhitzt und dann destilliert werden, die Eigenschaft annehmen, bei der Analyse mehr als 100 p. c. zu geben, und diese Eigenschaft lange Zeit zu behalten, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt werden. Wurde dagegen eine Probe, welche bei mehreren Analysen dieses Verhalten gezeigt hatte, zwei Stunden lang dem Lichte ausgesetzt, so ergab sie bei der Analyse wieder das normale Resultat. Hiernach besitzen Natrium und Kupfer die sonderbare Eigenschaft, gewisse Substanzen zu modifizieren, ohne doch die Eigenschaften derselben anscheinend zu ändern. Der Vf. nimmt, ohne eine förmliche Theorie zu geben, an, dafs die Zusammensetzung von Wasser und Kohlensäure nicht unter allen Umständen die ist, welche man annimmt. Es kann demnach sein, dafs die Atomgewichte innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Wenn das, was wir Atom nennen nur das Resultat einer schwingenden Bewegung der Substanz ist, welche nach einem gewissen Gesetze erfolgt, so erscheint es hiernach möglich, dafs diese Schwingung der Atome der Kohlenwasserstoffe durch Natrium und Kupfer, sowie durch Licht modifiziert werden kann. (Bull. Par. **37.** 3. 5. Jan. [9. Dez.]. Paris. Soc. Chim., auch Revue scientifique und Les Mondes und Chem. N. **45.** 50. 3. Febr.)

Mallard und **Le Chatelier,** Über *die spezifische Wärme der Gase bei hohen Temperaturen.* (C. r. **93.** 1014—16. [12.*] Dez. 1881.)

Mallard und **Le Chatelier,** Über die *Verbrennungstemperatur und die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes.* (C. r. **93.** 1076—79. [19.*] Dez. 1881.)

J. Riban, Über die Zersetzung der *metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser.* (Fortsetzung von S. 49). Das ameisensaure Kupfer bietet unter den in der vorigen Abhandlung beschriebenen Bedingungen einige Eigentümlichkeiten dar, welche den Vf. zu weiteren Versuchen veranlafsten. Erhitzt man an freier Luft eine Lösung des Salzes zum Sieden, so giebt sie Ameisensäure ab, und es scheidet sich ein blafsgrünes, in Wasser unlösliches Krystallpulver ab. Nach dem Trocknen bei 100° besitzt sie die Formel $(CHO_2)_2Cu,2(H_2CuO_2)$; es ist also ein dreibasisches Formiat, analog dem dreibasischen Acetat. Durch verlängertes Sieden zersetzt sich dieses Salz langsam unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Kupferoxydul. Derselbe Versuch, in einem geschlossenen, luftleeren Gefäfs bei 100° ausgeführt, zeigte, dafs nach etwa 200 Stunden Erhitzung eine

Grenze erreicht wird, bei welcher die entfärbte Flüssigkeit nur freie Ameisensäure und alles Kupfer im Zustande von krystallisiertem Oxydul enthält; außerdem ist in dieser Zeit eine Menge Kohlensäure entwickelt worden, welche dem vierten Teile der Ameisensäure des Salzes entspricht. Dies läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$2[(CHO_2)_2Cu] + H_2O = CO_2 + Cu_2O + 3(CH_2O_2).$$

Es bildet sich überdies eine geringe Menge Wasserstoff, welcher etwa 2—4 Volumprozente beträgt, und endlich fand man Spuren von metallischem Kupfer, aber kein Kohlenoxyd.

Bei 175° wurde eine Reihe von Umwandlungen beobachtet, von denen man mit Hilfe folgender Versuchsresultate eine Vorstellung gewinnt:

Dauer der Erhitzung	1	3	9	24	36	49	72	99	119	Stunden
Kohlensäure	27,0	40,7	76,7	82,1	91,4	92,0	91,6	90,9	89,6	
Wasserstoff	5,3	19,9	52,7	57,7	59,8	57,6	48,7	48,5	48,4	

Im ersten Anfang der Erhitzung bildet sich, wie die vorige Gleichung zeigt, nur Kohlensäure, dann wirken die Zersetzungsprodukte aufeinander ein: das Kupferoxydul spaltet durch sogen. Contaktwirkung die freigemachte Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlensäure, welche sich mit der ursprünglich vorhandenen Kohlensäure dergestalt mischen, daß durch den fortschreitenden Zersetzungsprozeß das Verhältnis beider Gase den Wert $^1/_2$ passiert:

$$CO_2 + Cu_2O + 3(CH_2O_2) = \underbrace{2H}_{2\,Vol.} + \underbrace{2CO_2}_{4\,Vol.} + Cu_2O + 2(CH_2O_2).$$

Bei noch länger fortgesetzter Erhitzung steigt das Verhältnis auf $^3/_4$

$$2H + 2CO_2 + Cu_2O + 2(CH_2O_2) = \underbrace{6H}_{6\,Vol.} + \underbrace{4CO_2}_{8\,Vol.} + Cu_2O.$$

Die Spaltung der Ameisensäure ist nun vollkommen, und während aller dieser Transformationen ist das Kupferoxydul unverändert geblieben. Es haben sich nur geringe Mengen metallisches Kupfer gebildet. Von diesem Momente an bleibt die Kohlensäure konstant, aber der Wasserstoff nimmt wieder ab, indem sich nach etwa 60 stündiger Erhitzung das erste Verhältnis $^1/_2$ wieder herstellt; zu gleicher Zeit verschwindet das Kupferoxydul fast vollständig, da es durch den Wasserstoff zu metallischem Kupfer reduziert wird:

$$6H + 4CO_2 + Cu_2O = \underbrace{4H}_{4\,Vol.} + \underbrace{4CO_2}_{8\,Vol.} + 2Cu + H_2O.$$

Die hier gegebene Erklärung von dem Mechanismus dieser Zersetzungen setzt voraus, daß das krystallisierte, nicht poröse Kupferoxydul die Kohlensäure durch Kontaktwirkung spaltet. Dies läßt sich leicht direkt beweisen, wenn man in einer geschlossenen Röhre verdünnte Ameisensäure und krystallisiertes Kupferoxydul in den der Gleichung entsprechenden Verhältnissen erhitzt. Nach 24 Stunden Erhitzung ist die Spaltung der Ameisensäure vollendet. Das Kupferoxydul ist zum größten Teile unverändert und nur sehr wenig davon zu Kupfer reduziert, wodurch sich auch die Abnahme des Wasserstoffes in den analysierten Gasen erklärt. Die letzte Gleichung verlangt, daß die Reduktion des Kupferoxyduls durch Wasserstoff bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur stattfinden könne. Um dies zu verifizieren, genügt es, in einer geschlossenen Röhre Kupferoxydul mit Wasser und Wasserstoff zu erhitzen; bei 175° schon sieht man metallisches Kupfer entstehen, und wenn man die Röhren unter Wasser öffnet, so steigt letzteres ein, ein Zeichen, daß der Wasserstoff verschwunden ist. Das bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltene Kupferoxydul bildet sehr glänzende Hexaëder und Oktaëder von kochenille-violetter Farbe; das überdies gebildete metallische Kupfer ist ebenfalls mitunter krystallisiert und zwar in vierseitigen Prismen, welche an den Rändern zu vierseitigen Pyramiden zugespitzt sind, ähnlich wie die Pyramiden des quadratischen Systemes; es sind indes nur Deformationen des tesseralen Systemes.

Die Zersetzung des ameisensauren Quecksilbers ist bereits bekannt. Bei 175° erfolgt sie nach der Gleichung:

$$(CHO_2)_2Hg = CO_2 + CH_2O_2 + Hg.$$

Der Vf. führt diese Gleichung hier noch einmal auf, um darauf hinzuweisen, daß dies

das einzige ameisensaure Salz ist, welches bei seiner Zersetzung keinen Wasserstoff giebt, und zwar jedenfalls wegen des physikalischen (flüssigen) Zustandes des metallischen Quecksilbers.

Das ameisensaure Silber zersetzt sich bei 100° unter Entwickelung von Kohlensäure, Abscheidung von Silber und freier Ameisensäure; die Zersetzung ist nicht so einfach, als man allgemein annimmt: Nach des Vf's. Versuchen bildet sich nämlich immer dabei auch Wasserstoff in einer Menge von etwa 5 Volumprozenten der erhitzten Gase. Dieser Wasserstoff ist das Resultat der Einwirkung des Silbers auf die regenerierte Ameisensäure, welcher Prozefs bei 100° beginnt.

Bei 175° ist die Zersetzung der Ameisensäure total, denn eine Lösung, welche ein aus gleichen Äquivalenten bestehendes Gemenge von Silbersulfat und Natriumformiat enthält, giebt aufser dem metallischen Silber noch Kohlensäure, welche sämtlichen Kohlenstoff des Salzes enthält und aufserdem mit halb so viel Wasserstoff gemengt ist. Der Prozefs verläuft offenbar in zwei Phasen:

$$2(CHO_2Ag) = CO_2 + CH_2O_2 + 2Ag;$$
$$CO_2 + CH_2O_2 + 2Ag = \underbrace{2CO_2}_{4\,\text{Vol.}} + \underbrace{2H}_{2\,\text{Vol.}} + 2Ag.$$

Durch die letzte Gleichung unterscheidet sich die Zersetzung des Silbersalzes von dem Quecksilbersalze.

Direkte Versuche haben dem Vf. gezeigt, dafs fein verteiltes metallisches Silber die verdünnte Ameisensäure bei 175° vollständig spaltet. Das hierbei abgeschiedene Silber ist zum grofsen Teile krystallinisch. (C. r. **93**. 1082—85. [19.*] Dez. 1881.)

Berthelot, *Beobachtungen über die Zersetzung der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser.* Die Versuche von Riban (S. 49 und 129) bieten manches Interesse dar, da sie gewissermafsen der „Typus des detaillierten Studiums einer organischen Reaktion" sind. Die Autoren beschränken sich meistens darauf, durch eine Gleichung nur diejenige Umwandlung auszudrücken, auf welche ihre Aufmerksamkeit in dem betreffenden Falle gerichtet ist, ohne sich um die gleichzeitig verlaufenden Prozesse zu kümmern. Arbeiten der anderen Art, weit entfernt, höher geschätzt zu werden, stehen im Gegenteile in geringerer Achtung, und zwar infolge eines eigentümlichen Vorurteiles und wegen der anscheinend gröfseren Komplikation der Resultate. Indessen verschwindet die Komplikation nicht dadurch, dafs man sie unbeachtet läfst; in einer positiven Wissenschaft wie die Chemie ist, kommt es darauf an, die wahren Reaktionen zu kennen und nicht die schematischen Darstellungen, welche man davon giebt: diese Kenntnis wird nur dann eine vollständige sein, wenn man die ganze Reihe der Metamorphosen kennt, welche die bei der Reaktion entstehenden Produkte verknüpft. Von diesem Gesichtspunkte aus unterwarf der Vf. die Arbeiten von Riban einer erneuten Betrachtung, indem er vom Gesichtspunkte der chemischen Mechanik, d. h. in thermochemischer Hinsicht, einen Kommentar dazu giebt.

Er beginnt mit der Reaktion des Silbersulfates auf das Natriumformiat. Hierbei entsteht zuletzt Natriumsulfat, Kohlensäure, Silber und Wasserstoff:

$$SO_4Ag + C_2HNaO_4 = SO_4Na + C_2O_4 + H + Ag,$$

die besondere Reaktion, bezogen auf den wasserfreien Zustand würde entwickeln:

$$-(82{,}9 + 149{,}5) + (163{,}2 + 94{,}0) = +24{,}7\ \text{cal};$$

nimmt man alle Körper in gelöstem Zustande, so beträgt die Wärmeentwickelung +27,9 cal; diese beträchtliche Wärmeentwickelung giebt Rechenschaft von dem Vorgange. Derselbe vollzieht sich übrigens in zwei Phasen, welche beide exothermisch sind:

1. Die Zersetzung des Systemes in Natriumsulfat, metallisches Silber, Ameisensäure und Kohlensäure:

$$2SO_4Ag + 2C_2HNaO_4 = 2SO_4Na + C_2H_2O_4 + C_2O_4 + Ag_2,$$

was, wenn alle Körper gelöst angenommen werden, einer Wärmeentwickelung von +49,3 cal entspricht.

2. Die Zersetzung der Ameisensäure $C_2H_2O_4$ in Kohlensäure und Wasserstoff: $C_2O_4 + H_2$, wodurch für gelöste Ameisen- und Kohlensäure +6,5 cal entwickelt werden.

Die gewöhnliche Zersetzung der Ameisensäure durch Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser ohne Entwickelung von Wasserstoff:

$$2C_2H_2O_4 + 2AgO = C_2H_2O_4 + C_2O_4 + H_2O_2 + Ag_2$$

erklärt sich noch leichter, wenn sie folgender Wärmetönung entspricht:

$$- (186{,}2 + 7) + (93{,}1 + 94 + 69) = + 62{,}9 \text{ cal.}$$

Die transitorische Bildung von Silberformiat, welche man bei vorsichtig geleiteter Zersetzung beobachtet, erfolgt unter Entwickelung einer mittleren Wärmemenge, welche man auf ungefähr 18 cal schätzen kann, nach den Analogien für die Bildung des Silberacetates; d. h. es entwickelt sich zuerst Wärme bei der Bildung des ameisensauren Silbers (ungefähr 18 cal); dann tritt eine neue Wärmeentwickelung bei der weitergehenden Zersetzung des Formiates ein (+ 45 cal). Diese aufeinander folgenden Umwandlungen sind beide exothermisch, entsprechend der Theorie der successiven Transformationen (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 145).

Die direkte Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure nnd Wasserstoff:

$$C_2H_2O_4 = C_2O_4 + H_2$$

vollzieht sich unter Entwickelung von +5,8 cal, wenn alle Körper gasförmig sind, was Vf. schon vor längerer Zeit gezeigt hat.

Der Kontakt des Silbers erniedrigt die Temperatur dieser Zersetzung nach Riban: jedenfalls eine interessante Beobachtung, und übereinstimmend mit dem, was Vf. für das Platin gezeigt hat. Ohne auf diese Reaktion näher einzugehen, genügt es, daran zu erinnern, daſs die Kontaktsubstanzen hier in der Weise wirken, daſs sie sich den normalen Bedingungen ihrer Wirkung anpassen, d. h. indem sie eine exothermische Reaktion erleichtern (Essai de Mécanique chimique **2.** 27 und 465).

Untersuchen wir nun die Reduktionen der Quecksilbersalze durch Ameisensäure und zwar zuerst die bekannte Einwirkung von Ameisensäure auf Quecksilberchlorid:*

$$C_2H_2O_4 \text{ gelöst} + 2HgCl \text{ gelöst} = C_2O_4 \text{ Gas} + Hg_2Cl + HCl \text{ verdünnt} + HO$$

entwickelt:

$$- (+ 93{,}1 + 59{,}6) + (94 + 40{,}9 + 39{,}3 + 34{,}5) = + 56{,}0 \text{ cal.}$$

Hieraus erklärt sich zur Genüge die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion eintritt. Bei der Gegenwart eines Überschusses von Quecksilberchlorid ist sie nicht total, weil das Quecksilber sich in Quecksilberchlorür umwandelt. Anders ist es, wenn das Chlorid gerade nur in der Menge angewendet wird, um ameisensaures Quecksilber zu erzeugen:

$$C_2H_2O_4 \text{ gelöst} + 2HgCl \text{ gelöst} = C_2O_4 \text{ Gas} + 2HCl \text{ verdünnt} + Hg_2$$

entwickelt:

$$- (93{,}1 + 59{,}6) + (94 + 78{,}6) = + 19{,}9.$$

Alle diese Resultate, welche sich aus der Theorie ableiten lassen, werden durch den Versuch bestätigt. Sie schlieſsen nicht die anfängliche Bildung von ameisensaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul aus, Produkte, welche unter Entwickelung mittlerer Wärmemengen entstehen, wie dies oben für das Silbersalz gezeigt wurde.

Das ameisensaure Kupfer zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser nach Riban zuerst in Ameisensäure, Kupferoxydul und Kohlensäure:

$$4C_2HCuO_4 \text{ (wasserfrei)} + H_2O_2 = 3C_2H_2O_4 \text{ flüssig} + 2Cu_2O + C_2O_4 \text{ Gas,}$$

was der folgenden Wärmetönung entspricht:

$$- (336{,}4 + 69) + (279 + 42 + 94) = + 90{,}3.$$

Die Ameisensäure selbst zersetzt sich, obgleich langsamer, bei Gegenwart von Kupferoxydul in Kohlensäure und Wasserstoff, eine gleichfalls exothermische Reaktion, wie oben gezeigt wurde. Diese Zersetzung wird durch Gegenwart von Kupferoxydul beschleunigt; vielleicht infolge der Bildung einer Spur von ameisensaurem Kupferoxydul, welche eine intermediäre Rolle spielt, ähnlich wie bei der Reaktion von Silberoxyd und von metallischem Silber auf Wasserstoffsuperoxyd (Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 146).

Jedenfalls befindet sich in der ersten Phase der Zersetzung der Wasserstoff nur mit dem Kupferoxydul in Berührung und reduziert dies schlieſslich zu metallischem Kupfer:

$$Cu_2O + H = Cu_2 + H \text{ Gas entwickelt} \ldots - 21 + 29 = + 8 \text{ cal.}$$

(C. r. **93.** 1051—54. [19.*] Dez. 1881.)

---

* Die hier unten folgenden Rechnungen beziehen sich der Einfachheit wegen auf den gelösten Zustand.

D. Tommasi, Über das *thermische Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen.* Der Vf. giebt in einer der Société chimique überreichten Abhandlung die Resultate, welche er erhalten hat, indem er zu gleicher Zeit Wasserstoff und Sauerstoff (in dem Verhältnisse, in welchem beide Körper Wasser bilden) auf verschiedene Verbindungen einwirken liefs.

Anfangszustand:	Endzustand:
Salpetersäure	Ammoniak und Nitrit
Kaliumnitrat	„ „ „
Natriumnitrat	„ „ „
Kaliumnitrit	Ammoniak
Kaliumnitrat und	Erste Reduktion: Nitrat zu Ammoniak
Kaliumnitrit	Zweite Reduktion: Nitrat zu Nitrit und endlich zu Ammoniak
Ferrisulfat	Partielle Reduktion
Ferrosulfat	Partielle Oxydation
Arsensäure	Keine Veränderung
Kaliumarseniat	„ „
Arsenige Säure	Umwandlung in Arsensäure
Kaliumarsenit	„ „ Arseniat
Kaliumchlorat	„ „ Perchlorat.

Aus der Gesamtheit der Untersuchungen leitet Vf. folgende Schlüsse ab:

1. Wenn ein Körper zwei gleichen und entgegengesetzten Reaktionen unterworfen wird, so vollzieht sich diejenige, welche die gröfsere Menge Wärme entwickelt hauptsächlich, vorausgesetzt, dafs sie überhaupt beginnen kann.

2. Zwischen zwei chemischen Reaktionen tritt immer diejenige ein, welche zu ihrem Beginne die geringste Zahl von Calorien braucht, selbst dann, wenn sie weniger Wärme entwickeln. (Bull. Par. **36**. 643. 20. Dez. 1881.)

Berthelot und **Vieille,** Über die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in Gasen.* Bei diesen Versuchen, welche eine Fortsetzung derjenigen vom vorigen Jahre (**81**. 596) bilden, haben die Vff. folgende Einflüsse einzeln studiert: 1. Die Aufstellung der Röhre, 2. die Substanz derselben, 3. ihre Öffnung oder ihren Verschlufs, 4. ihre Länge, 5. den Anfangsdruck des Gasgemenges, 6. die Zusammensetzung des Gemenges, welche variiert wurde, bald durch Einführung eines unwirksamen Gases, bald durch Abänderung der Natur des brennbaren Gases.

1. *Aufstellung der Röhre.* Es wurde zuerst eine gerade und horizontal aufgestellte Bleiröhre von 42,45 m Länge und einem inneren Durchmesser von 5 mm genommen. Man füllte dieselbe mit elektrolytischem Knallgase von gewöhnlichem Drucke. Nach jedem Versuche wurde die Röhre ausgetrocknet, indem man mehrere Stunden lang einen Strom trockne Luft hindurch saugte. Folgende Tabelle giebt die Resultate aller Versuche, ohne Hinweglassung derjenigen, welche von dem Mittel allzuweit abweichen.

	Zeit in Sekunden	Geschwindigkeit per Sekunde in Metern
1.	0,014633	2901,0
2.	0,014597	2908,1
3.	0,013914	3050,9
4.	0,015047	2821,2
5.	0,015816	2675,5
6.	0,014752	2877,6
7.	0,014782	2871,8
8.	0,015253	2783,1
Mittel .	0,014860	2861,1.

Die mittlere Abweichung eines Versuches steigt auf 79 m; die Maximalabweichung auf + 190° und auf — 186 m, was einem Zeitinterwall von ± 0,00095″ oder nahezu $^1/_{1000}$ Sekunde im Maximum beträgt. Die mittlere Länge, welche auf der Röhre des Chronographen gemessen wurde, beträgt 0,0448 m, woraus man eine Vorstellung von der Genauigkeit dieser Art Vermessungen gewinnt. Für Kohlenoxyd und Sauerstoff stieg diese Länge auf 0,107 m. Der mittlere Fehler der Versuche ist zehnmal so grofs als die Genauigkeit des Chronographen; er wird nicht durch das Instrument, sondern durch die ungleiche Verzögerung veranlafst, welche durch die Methode der Unterbrechung bewirkt wird. Man weifs, dafs solche Fehlerquellen bei allen Versuchen dieser Art existieren und

dafs ihre Gröfse jedesmal bestimmt werden mufs. Dieselbe beträgt 2,8 p. c. von dem gemessenen Wert im Mittel und 6,6 p. c. in extremen Fällen.

Die grofse Länge der Röhre nötigte dazu, die Versuche im Freien auszuführen, also unter Umständen, welche die Erhaltung und die Abänderung der Versuchsbedingungen sehr erschwerte. Um die Versuche im Laboratorium ausführen zu können, wurde die Röhre so gebogen, dafs sie aus parallelen und horizontalen Stücken bestand, welche durch Kreisbogen miteinander verbunden waren; das Ganze war an einem vertikalen Rahmen befestigt. Durch diese Operation war die Röhre auf 43,135 m verlängert worden. Eine zweite Versuchsreihe mit dem so abgeänderten Apparat ergab folgende Geschwindigkeiten per Sekunde in Metern:

2860,4 m; 2712,9 m; 2791,5 m, im Mittel 2788,3 m.

Diese Mittelzahl ist etwas kleiner als die vorige, doch bewegt sich der Unterschied innerhalb der mittleren Fehlergrenze. Die Vff. nehmen deshalb an, dafs die Geschwindigkeit in der gebogenen Röhre ebensogrofs ist wie in der geradlinigen und betrachten als die mittlere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in elektrolytischem Knallgas 2841 m.

2. *Substanz der Röhre.* Die unerwartete Gröfse dieser Geschwindigkeit, welche zwischen der des Schalles in dem explosiven Gasgemenge und der des Metalles der Röhre liegt, liefs einige Zweifel daran aufkommen, ob die erhaltenen Werte wirklich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion entsprechen, oder ob nicht vielleicht das Metall es ist, welches an der Fortpflanzungsbewegung teilnimmt. Deshalb führten die Vff. eine andere Versuchsreihe aus, bei welcher sie eine Röhre von Kautschuk anwandten. Die Verbrennung des Gemenges ist eine so rasche, dafs die Substanz der Röhre in keiner Weise verändert wird. Die Kautschukröhre war 40,109 m lang, hatte einen inneren Durchmesser von 5 mm und eine Wanddicke von mehreren Millimetern, so dafs sie, ohne ihre Gestalt zu verändern, im Innern ein Vakuum, sowie andererseits einen Druck von mehreren Atmosphären vertragen konnte. Sie war in der beschriebenen Weise auf einem Rahmen befestigt. Bei fünf Versuchen erhielt man folgende Fortpflanzungsgeschwindigkeiten per Sekunde: 2685 m, 2911, 2994, 2672, 2788, im Mittel 2810 m. Dieser Wert stimmt gut mit dem oben erhaltenen 2841 m überein. Es folgt hieraus, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion unabhängig von dem Material der Röhre ist, vorausgesetzt, dafs der Durchmesser derselben der gleiche ist. Andere Versuche wurden mit Glasröhren von 43,34 m Länge und innerem Durchmesser von 1,5 mm ausgeführt; es waren dies also wirkliche Capillarröhren, welche je 2 m Länge hatten und untereinander durch Kautschukröhren verbunden waren. Die Geschwindigkeit betrug 2403 und 2279, also im Mittel 2341 m. Diese Zahl ist etwas kleiner, als die vorhergehenden, ohne Zweifel wegen der Differenz im Durchmesser. Bei diesen Versuchen mit Glasröhren konnte man die Erscheinung im Innern mit dem Auge verfolgen. Wurden die Versuche im Dunkeln ausgeführt, so sah man die Röhre ihrer ganzen Länge nach sich in einem Moment erleuchten, ohne dafs das Auge die Fortpflanzung der Flamme wahrnehmen konnte. Mitunter kommt es indessen vor, dafs die Entzündung in einem Teil der Röhre aufhört und nicht bis ans Ende geht, wahrscheinlich wegen der ungenügenden Erwärmung der vorwärts gelegenen Röhrenteile. Ein Versuch gestattete in dieser Beziehung einige charakteristische Beobachtungen. Die Flamme hielt unterwegs an, ohne zu verlöschen, sicherlich infolge der Kondensation des Wasserdampfes in dem rückwärtsgelegenen oberen Teil, und man sah die Flamme zum Anfangspunkt zurückkehren, welcher Vorgang eine sehr deutlich wahrnehmbare Zeitdauer besafs, etwa eine Sekunde für ein Intervall von 2 m. Hieraus ergiebt sich ein sehr bestimmter Unterschied zwischen der progressiven Verbrennung des Gasgemenges und seiner eigentlichen Detonation.

3. *Verschlufs der Röhre.* Man kann sich fragen, ob die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in einer offenen Röhre ebensogrofs ist wie in einer geschlossenen. In der letzteren allein sind alle Bedingungen für eine Verbrennung bei konstantem Volum realisiert. Die Vff. haben deshalb bei ihren Versuchen (immer mit der Kautschukröhre) bald das entfernte, bald das näherliegende Ende, bald beide Enden verschlossen, mit folgendem Resultat:

Das entfernte Ende geöffnet	2645	m
Das nähere Ende geöffnet	3052	„
Beide Enden geöffnet	2766	„
Mittel	2821	m.

Die mittlere Geschwindigkeit beim Verschlufs beider Öffnungen betrug 2810 m. Demnach sind die Geschwindigkeiten in allen vier Fällen nahezu dieselben. Die Explosionsgeschwindigkeit ist also, wie man hieraus ersieht, so grofs, dafs während der kurzen Dauer die Gase nicht in Bewegung geraten und nicht Zeit haben, aus der Röhre in wahrnehmbarer Menge auszu-

strömen, wenigstens nicht in engen Röhren. Auch die Kondensation des Wasserdampfes hinter der Flamme spielt keine erhebliche Rolle, weil sie sich innerhalb der kurzen Zeit nur in einer nicht wahrnehmbaren Weise vollziehen kann.

4. *Länge der Röhre.* Es handelt sich nun darum, zu erfahren, ob die Fortpflanzung der Explosion innerhalb der Röhre in gleichmäfsiger Weise von statten geht. Diese Frage wird durch folgende, ebenfalls in der Kautschukröhre ausgeführte Versuche beantwortet:

Gemenge (H + O).

Entfernung der Unterbrecher	Geschwindigkeit
40,109 m	2810 m
29,982 „ *	{2692, 2716} 2704

Gemenge (CO + O).

Entfernung der Unterbrecher	Geschwindigkeiten			Mittel
40,059 m	1096 m	1068	1104	1089
29,982 „	1140 „	1121	—	1130
20,092 „ **	1187 „	1183	—	1185

Mit einer Glasröhre von 1,5 mm Durchmesser wurde folgendes erhalten:

Gemenge (H + O).

43,340 m Länge	2341	Geschwindigkeit
20,944 „ „	2433	„

Die beobachteten Differenzen in den Geschwindigkeiten bei verschieden langen Röhren überschreiten also nicht die Fehlergrenzen.

5. *Druck.* Bei den folgenden Versuchen schwankte der Druck etwa in dem Verhältnisse 1 : 3; sie wurden mit der Kautschukröhre (40,054 m Länge) ausgeführt. Der Druck ist in Millimetern Quecksilber angegeben.

Gemenge (H + O.)

560 mm	2763 m	Geschwindigkeit
760 „	2800 „	„
1260 „	2776 „	„
1580 „	2744 „	„

Gemenge (CO + O).

570 mm	1120 m	Geschwindigkeit
760 „	1089 „	„
834 „	1072 „	„
1560 „	1140 u. 1124, Mittel 1132.	

Hieraus folgt, dafs innerhalb der Versuchsgrenzen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation sowohl mit einem Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, als auch mit einem solchen von Kohlenoxyd und Sauerstoff nahezu unabhängig vom Druck ist.

6. *Zusammensetzung der Gasgemenge.* Aus den zahlreichen, oben citierten Versuchen ergiebt sich, dafs die Geschwindigkeit für die Fortpflanzung der Explosion in den beiden angewandten Gasgemengen verschieden ist:

H + O	2810 m
CO + O	1089 „

Durch Einführung eines indifferenten Gases vermindert sich, wie zu erwarten ist, die Geschwindigkeit. Die Vff. benutzten dazu Luft und führten die Versuche in der Kautschukröhre aus.

---

* Eine Röhre von 13 m Länge, mit demselben Gemenge gefüllt, folgte: d. h. der Unterbrecher war auf der Bahn der Flamme und nicht am Ende.

** Der Unterbrecher stand in der Mitte der Röhre in der Bahn der Flamme.

Gemenge, enthaltend	48 p. c. der explosiven Mischung (H + O)	1439 m
„ „	40 „ „ „ „	1251 „
„ „	35 „ „ „ „	1205 „

Bei 32,5 p. c. trat keine Fortpflanzung der Explosion mehr ein. (C. r. **93**. 101—8. [16.*] Jan.)

Berthelot, Über die *Explosionswelle*. Die Untersuchungen, welche der Vf. in Gemeinschaft mit Vieille über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in Gasgemengen ausgeführt (s. voriges Ref.), sprechen für die Existenz einer neuen Art undulatorischer Bewegungen gemischter Ordnung, welche das Resultat der Übereinstimmung gewisser physikalischer und chemischer Impulse innerhalb der Materie sind, welche sich umwandelt. Mit einem Worte, es handelt sich hier nicht um eine Schallwelle, welche sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit fortpflanzt, die allein von der physischen Konstitution des Mittels abhängt und für jede Art Vibrationen die gleiche ist; es ist im Gegenteil die die Änderung der chemischen Konstitution, welche sich in der Explosionswelle fortpflanzt. Deshalb ist auch die Explosionswelle durchaus verschieden von den im Mittel sich fortpflanzenden Schallwellen. So wurde z. B. für ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff eine Geschwindigkeit von 2841 m beobachtet, während die Schallwelle darin nur 514 m bei 0° in der Sekunde macht; mit einem Kohlenoxyd- und Sauerstoffgemenge erhielt man eine Explosionswelle von 1089 m Geschwindigkeit, anstatt 328 m bei der Schallwelle.

Resumieren wir die charakteristischen Eigenschaften dieser neuen Art von Welle.

1. Ihre erste Eigenschaft ist, sich gleichmäſsig fortzupflanzen, was aus den Versuchen mit den O-H- und CO-O-Gemengen in Blei-, Kautschuk- und Glasröhren von verschiedener Länge hervorgeht. Es ist wahrscheinlich, daſs nahe bei den Enden der Röhre Störungen auftreten; doch haben die Röhren mit geschlossenen und einseitig offenen oder an beiden Seiten offenen Enden die gleiche Geschwindigkeit ergeben.

2. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle hängt wesentlich von der Natur des explosiven Gemenges und nicht von der Natur der Röhren ab.

3. Der Einfluſs des Durchmessers der Röhre auf die Geschwindigkeit der Welle macht sich besonders in einem Kapillarrohr bemerklich; allein auch in diesem extremen Falle (2390 m statt 2840 m) ist die Verminderung der Geschwindigkeit keineswegs eine succesive, und es ist wahrscheinlich, daſs die Geschwindigkeit in dem Maſse weniger von dem Durchmesser abhängig wird, in welchem die Zunahme desselben den Gasmolekülen mehr Freiheit der Bewegung gestattet und die Reibung vermindert. Die Resultate stimmen überein mit denen, welche Regnault über die Geschwindigkeit des Schalles in Röhren erhielt.

4. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle ist unabhängig vom Druck; bei den Versuchen schwankte dieser immer zwischen dem ein- und dreifachen und blieb immer in der Nähe des atmosphärischen Druckes. Dies ist eine fundamentale Eigentümlichkeit, denn sie zeigt, daſs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle durch die allgemeinen Gesetze bestimmt wird, wie die Geschwindigkeit des Schalles.

5. Die theoretische Relation, welche zwischen der Geschwindigkeit der Explosionswelle und der chemischen Natur des Gases, innerhalb dessen sie sich fortpflanzt, besteht, ist schwer festzustellen, da die Geschwindigkeit offenbar von der Temperatur abhängt, und diese bei der Verbrennung zweier verschiedenen Systeme nicht gleich ist. In der That ergiebt sich die Ungleichheit der Temperatur sowohl aus der ungleichen Gröſse der Verbrennungswärme (68200 für $C_2O_2 + O_2$, 59000 für $H_2 + O_2$, Wasser gasförmig) als auch aus der Unbestimmtheit, welche bezüglich der spezifischen Wärme bei hoher Temperatur und der Dissociation herrscht. Indessen kann man die theoretische Relation, welche die Geschwindigkeit der Explosionswelle regelt, voraussehen, wenn man beachtet, daſs die totale Energie des Gases im Moment der Explosion von der Anfangstemperatur und der bei der Verbrennung selbst entwickelten Wärme abhängt: diese beiden Daten bestimmen die absolute Temperatur des Systems, welche übrigens proportional der lebendigen Kraft ($\frac{1}{2} m v^2$) der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle ist. Es folgt daraus, daſs die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung proportional der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der absoluten Temperatur T und der Dichte des Gases, bezogen auf Luft δ, nach der Clausius'schen Formel:

$$v = 29{,}354 \sqrt{\frac{T}{\delta}}$$

ist.

Der Vf. wird nun zeigen, daſs diese theoretische Geschwindigkeit der Fortpflanzungsbewegung der Gasmoleküle bei der Explosionstemperatur nahezu der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle gleich, wenn nicht mit ihr identisch ist. In der That, wenn man für T den Wert von 300° annimmt, so wird die Geschwindigkeit der fortschreitenden

Bewegung der Gasmoleküle bei der Verbrennungstemperatur für Kohlensäure = 1300 m und für Knallgas 2000—2500 m, je nachdem man den Wasserdampf mehr oder weniger dissociiert annimmt. Nun sind diese Zahlen den für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle gefundenen annähernd gleich. Man gelangt zu einem ähnlichen Resultat, wenn man die Rechnung auf die verschiedenen Gemenge von Luft und explosiven Gasen, mit denen die Vff. gearbeitet haben und in denen die Geschwindigkeit auf die Hälfte herabsinkt, ausdehnt. Es scheint also, daſs beim Akte der Explosion eine gewisse Zahl von Gasmolekülen mit der vollen Geschwindigkeit, welche der durch die chemische Verbindung erzeugten Maximaltemperatur entspricht, fortgeschleudert werden; ihr Stoſs pflanzt die Entzündung auf die benachbarten Moleküle fort, und so weiter von Molekül zu Molekül, wodurch eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit resultieren muſs, welche mit der Geschwindigkeit des Moleküls, wenn nicht identisch, so doch wenigstens vergleichbar ist. (C. r. **94**. 149—52. [23.*] Jan.)

Alb. Colson, Über die *Diffusion der festen Körper*. Wenn man in einer reduzierenden Atmosphäre ein Stück Eisenblech in Lampenruſs erhitzt, so dringt nicht allein der Kohlenstoff in das Eisen ein, um es allmählich in Stahl und schlieſslich in Guſseisen zu verwandeln, sondern es *diffundieren* auch beträchtliche Mengen Eisen in die Kohle. Diese Diffusion findet bereits unter Rotglühhitze statt: sie kann bei 250° eintreten, wenn man die Erhitzung 24 Stunden lang fortsetzt. Bei Rotglühhitze verliert Klavierdraht an Gewicht, bewahrt aber seine Hämmerbarkeit und seinen Metallglanz, wenn man ihn zwei Stunden lang in Lampenruſs in einem Kohlentiegel erhitzt. Der Vf. hat gefunden, daſs nach der Abkühlung der Ruſs eisenhaltig ist. Es scheint demnach, daſs bei niedriger Temperatur das Eisen leichter in die Kohle diffundiert, während bei hoher Temperatur das Umgekehrte der Fall ist, wie sich aus der Bildung des Cementstahles ergiebt.

Wiederholt man diese Versuche mit Platin, so beobachtet man bei keiner Temperatur etwas ähnliches. Da nun Platin sich nicht direkt mit Kohlenstoff verbindet (was Vf. direkt nachgewiesen hat), so schlieſst er aus dem Obigen, daſs die trockene Diffusion die gröſste Ähnlichkeit mit der Diffusion von Flüssigkeiten hat. Denn wenn die Diffusion einer Flüssigkeit in eine andere möglich sein soll, so ist es nötig, daſs beide Flüssigkeiten einander lösen; ebenso muſs, wenn zwei feste Körper in einander diffundieren sollen, zwischen beiden eine Affinität bestehen, oder sie müssen, allgemeiner ausgedrückt, aufeinander reagieren. Folgende Thatsachen unterstützen diese Ansicht.

Nicht allein Chlorsilber diffundiert in trockenes Chlornatrium, sondern auch reines Silber verliert, wenn es in reinem trockenen Alkalichlorid erhitzt wird, bei einer Temperatur unterhalb der Rotglühhitze an Gewicht, und man beobachtet, wenn man in Licht arbeitet, eine braune Schicht, welche die Diffusion des entstandenen Chlorsilbers in das Alkalisalz anzeigt. Durch den Einfluſs der Luft bildet sich hierbei Alkali. Erhitzt man künstliches, gut poliertes Schwefeleisen, welches auf einer Kupferplatte liegt, so trennen sich kleine Mengen des Schwefels von dem Eisen und verbinden sich nach einer gewissen Zeit mit dem Kupfer. Dieser Versuch läſst sich mit demselben Sulfid mehrmals wiederholen. Wenn man in einem Kohlentiegel, der mit einer Schicht Lampenruſs umgeben ist, reinen Kalk bringt und damit einen Klavierdraht bedeckt, so nimmt das Eisen nach der Erhitzung an Gewicht zu und zeigt sich nachher calciumhaltig. Hierdurch wird der Eisendraht brüchig, wenn man den Versuch mehrere Stunden lang fortsetzt.

In einer folgenden Mitteilung wird der Vf. über die Diffusion des Siliciums und die Bildung metallischer Siliciumverbindungen berichten. (C. r. **93**. 1074—76. [19.*] Dez. 1881 und **94**. 26—28. [2.*] Jan.)

J. Violle, Über die *Diffusion des Kohlenstoffes*. Die vorstehende Mitteilung von Colson veranlaſst den Vf. über eine Beobachtung zu berichten, die er schon vor längerer Zeit über die Diffusion des Kohlenstoffes in *Porzellan* gemacht hat. Um Palladium zu schmelzen, hat er dasselbe in einen Porzellantiegel gebracht, welcher in einem Graphittiegel stand. Obgleich das Porzellan bei der Schmelztemperatur (1500°) vollkommen erweichte, so behielt der Tiegel doch, weil er durch den Graphittiegel gestützt war seine Gestalt bei, allein er besaſs nach dem Erkalten ein sehr sonderbares Aussehen, indem er von auſsen ganz schwarz erschien, als wäre er von Kohle. Übrigens war der Kohlenstoff bis zu einer gewissen Tiefe in das Porzellan eingedrungen infolge einer wirklichen Diffusion. Es zeigte sich, daſs das Eindringen um so tiefer erfolgte, je länger die Erhitzung gedauert hatte. Die Diffusion tritt übrigens schon bei Temperaturen unter 1500° ein und wurde bei 1000° noch beobachtet. (C. r. **94**. 28—29. [2.*] Jan.)

7. Analytische Chemie.

Kupfferschläger, *Bemerkungen über die Darstellung und den Gebrauch der Molybdänsäurelösung.* (Bull. Par. **36.** 644—48. 20. Dez. 1881.)

M. M. P. Muir und **C. E. Robbs**, *Volumetrische Bestimmung des Wismuts als Oxalat.* (Journ. Chem. Soc. **41.** 1—3; C.-Bl. 59. 1882.)

Ant. Orlowsky, *Neue Methoden des Nachweises von Kadmium bei Gegenwart von Kupfer.* Beide Methoden basieren auf der Eigenschaft des Schwefels, Cu aus seinen Oxydlösungen bei Gegenwart von $SnCl_2$ vollständig zu fällen und auf dem Verhalten des Schwefelnatriums zu Cu-Salzen.

I. Die blaue Lösung nach Ausfällen von Bi mit NH_3 wird mit HCl angesäuert, $SnCl_2$ bis zur Entfärbung, sodann Schwefelmilch zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Alles Cu fällt als Cu_2S heraus. Mit NH_3 wird dann Sn und Cd gleichzeitig als Hydrat gefällt, letzteres löst sich im Überschusse des Fällungsmittels und wird aus der Lösung durch Schwefelammon gefällt.

II. Die blaue, mit HCl stark angesäuerte Lösung wird mit Schwefelnatrium zersetzt, so lange gekocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag gelbrot, rot, braun, endlich schwarz, die Lösung hingegen farblos und klar geworden ist. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird ammoniakalisch gemacht und giebt mit Schwefelammonium den gelben Cd-Niederschlag. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 554. Nov. [Sept.] 1881. Neu-Alexandrien.)

Th. G. Wormley, *Bestimmung des Harnstoffes durch Natriumhypobromid.* Vf. teilt seine Beobachtungen über diese viel besprochene Methode mit, ohne der bekannten Thatsache etwas neues hinzuzufügen. (Chem. N. **45.** 27—28. 20. Jan.)

Über die Ursache der Wasserbewegung und der geringeren Lufttension in transpirierenden Pflanzen

von

JOSEPH BOEHM.

(Schlufs.)

Die Frage, ob infolge der Zusammensetzung „der Holzluft" und der Absorptionsbedingungen ihrer Bestandteile nicht auch im saftleitenden Holze eine Tensionsverminderung derselben stattfinde, wollen wir ganz unerörtert lassen" (Warum steigt der Saft in den Bäumen? S. 14). Diese Erörterungen mögen nun hier in aller Kürze stattfinden.

Vorerst kann schon a priori gar kein Zweifel darüber bestehen — und direkte Versuche bestätigen es — dafs die Luft, welche im Bodenwasser gelöst ist, mit diesem in die Pflanze eintritt. Ebenso zweiffellos ist es auch, dafs diese Luft in den saftleitenden Räumen, von denen jeder eine kräftig wirkende Saugpumpe darstellt, zum grofsen Teile abgeschieden werden mufs. Wie kommt es nun, dafs die Tension der Luft in den letzteren sich nicht endlich mit der der äufseren Atmosphäre ins Gleichgewicht setzt?

In der Abhandlung über die Wasserbewegung sagte ich l. c. S. 373: „Angenommen, dafs in einem gegebenen Momente die Binnenluft ebenso zusammengesetzt sei wie die der äufseren Atmosphäre, so wird dieses Verhältnis bei einer der Vegetation (und dann im allgemeinen auch der Transpiration) günstigen Temperatur sehr bald durch den Verbrauch von Sauerstoff geändert werden. Die so gebildete Kohlensäure wird infolge ihrer grossen Löslichkeit in dem Imbibitionswasser der Zellwand und in der Zellflüssigkeit nach aufsen diffundieren oder mit dem aufstei-

genden Wasser fortgeführt werden. Dadurch wird einerseits die Saugkraft der Zellen vergröſsert und andererseits zwischen der Luft in- und auſserhalb der Zellen ein durch Druckdifferenzen unterstützter Diffusionsstrom eingeleitet. Das Resultat dieser kontinuierlichen und bis zu einer gewissen Grenze sich summierenden Prozesse kann in Bezug auf die Tension der Luft in den Gefäſsen nicht zweifelhaft sein".

Bei einer anderen Gelegenheit (Über die Zusammensetzung der in den Zellen und Gefäſsen des Holzes enthaltenen Luft, landw. Versuchsstat. **21.** 1878) habe ich gezeigt, daſs die Luft, welche aus lebenden Zweigen in die TORRICELLI'sche Leere entweicht, und insbesondere jene, welche durch Weidenpflanzen, deren bewurzelte Enden in wassererfüllte Gefäſse luftdicht eingeschlossen wurden, infolge der Transpiration gesaugt sind, sehr arm an Sauerstoff ist.

Denken wir uns eine Zelle, deren recht feste Wand dauernd von Wasser durchtränkt sei, mit Stickstoff von gewöhnlicher Tension und einer Sauerstoff absorbierenden Substanz erfüllt und der Luft exponiert, so müſste dieselbe endlich luftleer werden, und zwar um so schneller, je reicher die äuſsere Luft an Sauerstoff wäre. Nur mit einem sehr kleinen Segmente in Wasser getaucht, würde sie sich selbst bei einer Höhe von mehr als 70 cm mit diesem vollständig erfüllen. Zellen dieser Art sind aber die saftleitenden Tracheen und Tracheïden, von welchen der in sie eingetretene Sauerstoff bei der Atmung verbraucht wird. Die hierbei gebildete Kohlensäure diffundiert rasch nach auſsen* oder wird mit dem aufsteigenden Wasser fortgeführt. Die andauernd geringe Tension der in den saftleitenden Hohlräumen enthaltenen Luft kann daher nicht nur nicht befremden, sondern erscheint vielmehr als eine bei den gegebenen Verhältnissen physikalische Notwendigkeit. Den experimentellen Beweis hierfür an einer einzigen vegetabilischen Zelle zu erbringen, ist selbstverständlich nicht möglich. Durch die in der beschriebenen Weise erfolgende Gasdiffusion sind aber, wie ich in der Abhandlung über die Funktion der Gefäſse (Botan. Ztg. 1879) auseinander gesetzt habe, bedingt:

1. Die bedeutende Gewichtszunahme von in Wasser gestellten frischen Weidenzweigen, welche so lange andauert, bis die wassererfüllten Gefäſse mit Thyllen erfüllt sind.

2. Die völlige Wassererfüllung der Tracheen und Tracheïden von ganz unter Wasser kultivierten Stecklingen und von getrockneten Hölzern nach längerem Liegen unter Wasser, sowie von getrockneten Zweigen mit thyllenfreien Gefäſsen, welche nur mit einem Ende in Wasser gestellt wurden. Recht instruktiv scheint mir in fraglicher Beziehung folgender Versuch zu sein: In den Tubus von Glasröhren, welche einer 3 cm weiten und 15 cm hohen Flasche mit abgesprengtem Boden ähnlich sind und in einem wasserhaltigen Gefäſse stehen, werden die unteren Enden von Weidenzweigen, über welche ein kurzer Kautschukschlauch gestülpt wurde, eingesenkt. Nachdem sich die Stecklinge zu schön bewurzelten Pflanzen entwickelt haben und für komprimierte Luft, welche von ihren oberen Enden aus durchzutreiben versucht wird, impermeabel geworden sind, wird der Kautschuk-

---

* In dieser Beziehung möchte ich an die rasche Diffusion der Kohlensäure aus den Hefezellen bei der geistigen Gährung und weiter daran erinnern, daſs das Saftsteigen unter normalen Verhältnissen stets in dem äuſsersten, eben in der Ausbildung begriffenen, also sehr sauerstoffbedürftigen Holze erfolgt. Andererseits hat die Transpiration nach meiner Überzeugung, deren nähere Begründung ich mir verbehalte, in erster Linie den Zweck, das werdende Holz mit Sauerstoff zu versorgen.

schlauch mit dem Tubus und dem Zweigende luftdicht verbunden und die Röhren, beiläufig zur Hälfte mit atmosphärischer Luft oder mit Stickstoff gefüllt, so tief in Wasser eingesenkt, daſs dieses innen und auſsen gleich hoch steht. Schon nach einigen Tagen ist die eine oder andere Röhre ganz mit Wasser erfüllt. (Sep.-Abdr. aus der botan. Zeitung 1881. 49 und 50; vom Vf. eingesandt.)

Kleine Mitteilungen.

Konstitution der Thiocarbaminsäurederivate und die Nomenclatur der näheren Kohlensäurederivate, von BERNTHSEN. Der Vf. bespricht unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten [1] die Frage nach der Konstitution der Thiamide und Thioharnstoffe. Er sucht dann nachzuweisen, daſs die seither bekannten Thiocarbaminsäurederivate ihnen entsprechend zusammengesetzt sind und den Schwefel wie sie doppelt gebunden enthalten. Unter Phenylthiocarbaminsäureäthyläther z. B. versteht er also den Körper: $C{=}S\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$. Die geschwefelten Carbaminsäureäther geben nun nach C. LIEBERMANN und dem Vf. durch Behandeln mit Halogenalkylen Substanzen anderer Konstitution, bei welchen das eintretende Alkoholradikal sich an Schwefel bindet. So erzeugt Jodäthyl mit dem Silbersalze obiger Verbindung die Substanz: $C\begin{matrix}{/\!\!/}NC_6H_5\\ —SC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$, welche dem Typus $C(NH)^{NH_2}_{SC_7H_7}$ angehört, also ein Derivat eines Isomeren der Thiocarbaminsäure ist. Man sollte dieselbe zweckmäſsiger mit einem rationellen Namen versehen, statt sie mit dem zu Verwechselungen führenden Namen „Phenylthiourethanäthyläther“ zu belegen, den LIEBERMANN vorgeschlagen hat.

Ferner ist für die Substanz $C(NH)^{SH}_{OH}$, welche vom Vf. in Gemeinschaft mit H. KLINGER dargestellt wurde und ein Isomeres des Benzylthioharnstoffes darstellt, bis jetzt noch keine Bezeichnung gewählt worden.

Da für beide Klassen von Substanzen später wahrscheinlich viele Repräsentanten werden entdeckt werden, so hat der Vf. über die Nomenclatur derselben die nachfolgenden Vorschläge der Versammlung zu unterbreiten sich erlaubt, die er auf die Nomenclatur der näheren Kohlensäurederivate im allgemeinen ausdehnen zu müssen geglaubt hat.

1. Der Mangel an einer konsequent durchgeführten Bezeichnungsweise der Äther, Amide, Äthersäuren und Aminsäuren der Kohlensäure, zumal der verschiedenen isomeren Mono- und Dithiokohlensäuren (-carbonsäuren) dürfte wohl ziemlich allgemein anerkannt sein. Besonders die Isomerien der komplizierteren Kohlensäurederivate lassen sich bis jetzt zwar für spezielle Fälle oft recht gut wiedergeben, aber eine konsequente Verallgemeinerung der gebildeten Namen stöſst auf Schwierigkeiten. Vf. ist sich wohl bewuſst, wie schwer eine völlige Konsequenz herbeizuführen ist und wie wenig man im allgemeinen geneigt sein kann, Bezeichnungen anzunehmen, welche sich von bereits vorhandenen unterscheiden. Aber Vf. möchte dennoch im folgenden einen Vorschlag zu einer folgerichtigeren Nomenclatur der genannten Körper der Öffentlichkeit übergeben. Bei der Schwierigkeit der Frage darf er hoffentlich um nachsichtige Beurteilung dieses Versuches bitten; er würde seinen Zweck als erreicht ansehen, wenn es ihm gelingen sollte, durch diese Studie die Aufmerksamkeit der Herren Fachgenossen auf's neue auf diesen Punkt zu lenken und Äuſserungen darüber zu veranlassen.

Es sei zunächst eine Zusammenstellung der Bezeichnungen gegeben, die sich für die Muttersubstanzen der bekannten Verbindungen — auch wenn erstere nicht isoliert sind — empfehlen würden. In die folgende Tabelle sind der Vollständigkeit halber auch die Vertreter einiger bis jetzt unbekannten, aber von der Theorie vorauszusehenden Klassen von Verbindungen aufgenommen. Wo die seitherigen Namen beibehalten wurden oder aus den vorhandenen Namen der Derivate der Substanzen abgeleitet worden sind, ist ein * zugefügt; ein † bezeichnet die abweichend vom seitherigen Usus gebildeten Namen.

---

[1] Ann. **184**. 290. 321; **192**. 1; Ber. Chem. Ges. **10**. 492; **12**. 574; Ann. **197**. 341.

Übersicht der vorgeschlagenen Namen.

1.	$CO{OH \atop OH}$ Kohlensäure*	$CO{SH \atop OH}$ Carbonylthiosäure †	$CO{SH \atop SH}$ Carbonyldithiosäure *
2.	$CS{OH \atop OH}$ Thiocarbonsäure *	$CS{SH \atop OH}$ Dithiocarbonsäure *	$CS{SH \atop SH}$ Trithiocarbonsäure *
3.	$CO{NH_2 \atop OH}$ |Carbaminsäure *		$CO{NH_2 \atop SH}$ |Carbaminthiosäure †*
4.	$CS{NH_2 \atop OH}$ |Thiocarbaminsäure *		$CS{NH_2 \atop SH}$ |Dithiocarbaminsäure *
5.	$C(NH){OH \atop OH}$ |Imido|carbonsäure	$C(NH){SH \atop OH}$ |Imido|thiocarbonsäure	$C(NH){SH \atop SH}$ |Imido|dithiocarbonsäure
6.	$C(NH){NH_2 \atop OH}$ |Imido|carbaminsäure		$C(NH){NH_2 \atop SH}$ |Imido|thiocarbaminsäure
7.	$CO{NH_2 \atop Cl}$ |Carbaminchlorid †		$CS{NH_2 \atop Cl}$ |Thiocarbaminchlorid †

Anmerkung. Die in die Namen eingefügten Striche geben die Stellen an, wohin man den Namen der Radikale bei den substituierten Verbindungen, resp. Äthern, zu setzen hat. Genaueres folgt bei der Besprechung der einzelnen Namen [1].

Das folgende enthält die Begründung dieser Bezeichnungsweise nebst Bemerkungen über die sonst angewandten Namen, die den einzelnen Abschnitten stets vorangestellt sind.

2. *Allgemeine Regel.* — Die Thiocarbonsäuren mit der Gruppe Carbonyl, $= C = O$, sind stets als „Carbonyl"säuren bezeichnet (Zeile 1 der Tabelle).

Die Thiocarbonsäuren mit der Gruppe $= C = S$, Thiocarbonyl, führen den Namen „Thiocarbon"säuren (Zeile 2).

Die den Carbaminsäuren und Thiocarbaminsäuren isomeren Verbindungen der Zeile 5, welche die Gruppe $= C = NH$ enthalten, heißen stets „Imidocarbon"säuren.

Die Gruppe $CO<{NH_2}$ wird im Namen durch „Carbamin", die Gruppe $CS<{NH_2}$ durch „Thiocarbamin" wiedergegeben (Zeilen 3, 4, 7).

Die Namen der Zeile 6 ergeben sich durch Kombination dieser Prinzipien.

Es scheint, als ob eine relativ konsequente Nomenclatur auf Grund obiger Regeln möglich sei; sie ist im folgenden näher ausgearbeitet. Von den zehn Namen der Zeilen 1—4, welche die bis vor kurzem fast ausschließlich bekannten Substanzen repräsentieren, werden nur die zwei Namen „Carbonylthiosäure" und „Carbaminthiosäure" neu verwendet [2].

3. *Trithiocarbonsäure und Dithiocarbaminsäure* sind die jetzt schon meistens für die völlig geschwefelte Kohlensäure und Carbaminsäure verwendeten Namen. Man sollte zur Vermeidung von Verwechselungen mit den einfach geschwefelten Säuren streng die kürzeren, früher üblichen Namen Thiocarbonsäure (Sulfokohlensäure), Thio(Sulfo-)carbaminsäure für diese Substanzen vermeiden. Entsprechendes gilt für die Namen Dithiourethan (Disulfo-, Sulfo-urethan).

Für die Benennung der sich von ihnen ableitenden Äther und Äthersäuren hat die seitherige Praxis sich als zweckmäßig erwiesen. Z. B. $CS{SC_2H_5 \atop SK}$, „äthyltrithiocarbonsaures Kali".

---

[1] Über die Verwendung der Bezeichnungen: Urethane, Thiurethane, Xanthogensäure, Xanthogenamide siehe ebenfalls weiter unten.

[2] Es sind durchwegs die Silben „thio", nicht „sulfo" gebraucht worden, weil die sonst sich ergebenden Namen „Carbonylsulfosäure" etc. zu vermeidende Anklänge an die Sulfonsäuren $X—SO_3H$ enthalten würden.

Für die folgenden Zitate wird keine Vollständigkeit beansprucht: sie sind gerade herausgegriffen.

4. *Zweifach geschwefelte Kohlensäuren.*

a. $CO{}^{SH}_{SH}$

	Frühere Bezeichnung:	Vorgeschlagene Bezeichnung:
$CO{}^{SH}_{SH}$	fehlte („Isomere Dithiocarbonsäure")	Carbonyldithiosäure, aus Carbonyldithiäthyl sich ergebend
$CO{}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	Carbonyldithioäthyl [1] Carbonyldisulfoäthyl [2] Dithiokohlensäureäther [3]	Dieselbe, bleibt als Abkürzung von Carbonyldithio(säure)äthyl(äther) —
$CO{}^{SC_2H_5}_{SH}$	—	Äthylcarbonyldithiosäure

b. $CS{}^{SH}_{OH}$

	Frühere Bezeichnung:	Vorgeschlagene Bezeichnung:
$CS{}^{SH}_{OH}$	Dithiocarbonsäure [4] (Disulfocarbonsäure [4]	bleibt —
$CS{}^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$	Dithiocarbonsäureäthyläther [5] Xanthogensäureäthyläther [6] Carbsulfüroxysulfodiäthyl [7]	bleibt (abgek. Dithiocarbonäthyl) bleibt (abgek. Xanthogenäthyl) —
$CS{}^{SH}_{OC_2H_5}$	(Äthyl-)Xanthogensäure	bleibt
$CS{}^{SH}_{OC_3H_7}$	Propylxanthogensäure [8] (abgekürzt -xanthonsäure [9]	bleibt
$CS{}^{SC_2H_5}_{OH}$	—	Äthyldithiocarbonsäure, wovon Äther *
$CS{}^{SC_2H_5}_{OCH_3}$	Sulfocarbonyloxymethylsulfoäthyl [7]	Methylxanthogen(säure)äthyl(äther od. Äthyldithiocarbon(säure)methyl(äther).

Bei denjenigen Derivaten der zweifach geschwefelten Kohlensäuren, deren Konstitution noch nicht bekannt ist, würde man den mit „Dithio-" verbundenen Teil des Wortes in Klammer hinter diese Silben zu setzen haben.

* Der Konstitution entsprechend findet sich im Namen das Radikal dicht vor die Silben „Dithio-" gesetzt.

5. *Einfach geschwefelte Kohlensäuren.*

a. $CO{}^{SH}_{OH}$

	Seither:	Jetzt vorgeschlagen:
$CO{}^{SH}_{OH}$	(Mono)sulfocarbonsäure [10] Thiocarbonsäure [11] Oxysulfokohlensäure [12] (Carbonyloxysulfosäure) [14] (Sulfodioxycarbonsäure) [13]	Carbonylthiosäure
$CO{}^{SH}_{OC_2H_5}$	Äthyl(mono)thiocarbonsäure etc.	Äthylcarbonylthiosäure *
$CO{}^{SC_2H_5}_{OH}$	—	Carbonyläthylthiosäure *
$CO{}^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$	(Mono-)Thiocarbonsäureäthyläther [15] Carbonyloxysulfodiäthyl [14]	Carbonylthio(säure)äthyl(äther
$CO{}^{SC_2H_5}_{OC_4H_9}$	Sulfoäthyldioxycarbonsaures Isobutyl [13]	Butylcarbonylthio(säure)äthyl(äther) od. Carbonyläthylthio(säure)butyl(äther).

* Eine solche Unterscheidung der Isomeren beruht, wie man sieht, auf dem Prinzip, da, wo das Radikal an Schwefel gebunden ist, auch im Namen das Radikal unmittelbar vor die Silbe „Thio-" zu setzen. Vgl. Äthyldithiocarbonsäure.

[1] Salomon, J. prakt. Chem. [2.] **8.** 114; **10.** 28; Lehrb. von Richter. [2] Lehrbuch von Fittig. [3] Handb. Beilstein 1. 166. [4] Lehrb. von Fittig, Richter. [5] Aus [4] folgend. [6] Ber. Chem. Ges. 1. 166. [7] Salomon, Jahresber. 1873. 531. 532; J. prakt. Chem. [2.] **8.** [8] Römer, Ber. Chem. Ges. **6.** 785; **8.** 955. [9] Mylius, Ber. Chem. Ges. **5.** 972. [10] Z. B. Salomon,

Auch hier würde man bei denjenigen Derivaten der einfach geschwefelten Kohlensäuren, deren Konstitution noch unbekannt ist, den mit „Thio-“ verbundenen Teil des Wortes hinter diese Silben in Klammer zu setzen haben, wie Analoges von HEUMANN bei den Azoverbindungen geschieht.

b. CS^{OH}_{OH}

	Seither:	Jetzt vorgeschlagen:
CS^{OH}_{OH}	Meist nicht bekannt, sonst Thiocarbonsäure (symmetrisch) [1]	Thiocarbonsäure (Mono-)
$CS^{OC_2H_5}_{OH}$	—	Äthylthiocarbonsäure
$CS^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	Carbsulfürdioxydiäthyl [2]	Thiocarbon(säure)äthyl(äther).

6. *Carbaminsäureäther (Urethane).* Man bezeichnet die Äther der Carbaminsäure vielfach mit dem sehr bequemen Namen „Urethane“, die der geschwefelten Carbaminsäuren als Thiourethane (Sulfurethane). Jedoch herrscht in der Nomenclatur dieser Verbindungen ein großer Übelstand; der Name Methylurethan z. B. dient sowohl für die Substanz $CO^{NH_2}_{OCH_3}$, als auch für $CO^{NHCH_3}_{OC_2H_5}$ [3]; es werden also mit dem Namen „Alkylurethane“ sowohl die verschiedenen Carbaminsäurealkyläther (Verbindungen, bei denen der H der -OH-, resp. -SH-Gruppe gegen Alkoholradikale vertreten ist), als auch die eigentlichen, im Ammoniakreste substituierten Urethane belegt.

Man könnte diesen Übelstand, auf den auch C. HELL im neuen Handwörterbuche aufmerksam macht, nach des Genannten Vorgang leicht vermeiden, wenn man unter „Urethan“ stets den Äthyläther der Carbaminsäure (und analog bei den Thiourethanen) verstehen würde und also nur die im Aminreste substituierten Carbaminsäureäthyläther Alkylurethane nennen würde. Also würde man setzen:

$CO^{NH_2}_{OH}$	Carbaminsäure	$CO^{NHCH_3}_{OH}$	Methylcarbaminsäure
$CO^{NH_2}_{OC_2H_5}$	Carbaminsäureäthyläther = Urethan	$CO^{NHC_6H_5}_{OC_2H_5}$	Phenylurethan
$CO^{NH_2}_{OC_3H_7}$	Carbaminsäurepropyläther etc.	$CO^{NHC_6H_5}_{OCH_3}$	Phenylcarbaminsäuremethyläther etc.

7. *Zweifach geschwefelte Carbaminsäure,* $CS^{NH_2}_{SH}$, wird seither schon meist als Dithiocarbaminsäure (Disulfocarbaminsäure), ihre Äthyläther als Dithiourethane (Disulfurethane) bezeichnet [4]; diese Namen bewähren sich völlig, wenn man nach 3. die Silbe „Di-“ stets beifügt und das in 6. bezüglich des Begriffes „Urethan“ Gesagte berücksichtigt. Also:

$CS^{NH_2}_{SCH_3}$	Dithiocarbaminsäuremethyläther	$CS^{NHC_2H_5}_{SH}$	Äthyldithiocarbaminsäure [4]
$CS^{NH_2}_{SC_2H_5}$	Dithiourethan [frühere Namen: Sulfocarbaminsaures Äthyl [5] Thiuramsulfäthyl [6] Sulfocarbonylsulfäthylamin] [7]	$CS^{NHC_6H_5}_{SC_2H_5}$	Phenyldithiourethan
			u. s. f.

Ber. Chem. Ges. **8.** 1506; Ann. **75.** 130; **148.** 137. [11] BEILSTEIN; nach FITTIG, RICHTER'S Äthyl . . . gebildet. [12] Jahresber. 1862. 428. [13] MYLIUS, Ber. Chem. Ges. **6.** 312. [14] SALOMON und MANITZ, J. prakt. Chem. [2.] **8.** 114. [15] Lehrb. RICHTER.

[1] BEILSTEIN, Handbuch. [2] SALOMON und MANITZ, J. prakt. Chem. [2.] **8.** 114. [3] Erstere Bezeichnung: RÖMER, MYLIUS, SPICA, FITTIG'S Lehrbuch; Ber. Chem. Ges. **6.** 822. 1102; **7.** 1081; **5.** 972 etc.; Generalregister der Ber. Chem. Ges.; letztere: N. Handwörterbuch; BISCHOFF, LIEBERMANN, LOSANITSCH, Ber. Chem. Ges. **7.** 629. 161. 1078; Ann. **207.** 121; Ber. Chem.

8. Hingegen wird der Name Thiocarbaminsäure sowohl für $CS_{OH}^{NH_2}$ als auch für $CO_{SH}^{NH_2}$ gebraucht; für letztere Substanz existiert ferner die Bezeichnung Oxysulfocarbaminsäure, die besonders für das betreffende Ammoniaksalz gilt. Andere Derivate der letzteren, als die Äthyläther, die gerade so wie ihre Isomeren als Sulfurethane bezeichnet werden, kennt man kaum. Der an sich annehmbare Name „Oxysulfocarbaminsäure“ aber hat besonders wegen der Silbe „Oxy“ seine bekannten Schattenseiten (da dann CO_{SH}^{OH} Dioxysulfokohlensäure etc. heifsen sollte etc.), und man darf ihn, zumal er fast nur für das NH_3-Salz verwendet wird, wohl um so mehr fallen lassen, als er ja auf beide isomeren Thiocarbaminsäuren bezogen werden kann.

Entsprechend der Thiocarbonsäure CS_{OH}^{OH} und der Carbonylthiosäure $CO_{SH}^{NH_2}$ (siehe oben) würde $CS_{OH}^{NH_2}$ Thiocarbaminsäure, wie seither, $CO_{SH}^{NH_2}$ dagegen Carbaminthiosäure zu nennen sein. Es ist dann stets, der vorgeschlagenen allgemeinen Regel (2.) entsprechend, die Gruppe $CS{<}^{NH_2}$ als „Thiocarbamin-“, die Gruppe $CO{<}^{NH_2}$ als „Carbamin-“ wiedergegeben. Den Namen Carbaminthiosäure hat schon Claesson [1] implizite angewendet, und er findet erfreulicherweise sich in dem während des Schreibens dieses Aufsatzes erscheinenden Handbuche von Beilstein in demselben Sinne benutzt.

Xanthogenamid heifst die Verbindung $CS_{OC_2H_5}^{NH_2}$; für letztere sowohl wie für den isomeren Körper $CO_{SC_2H_5}^{NH_2}$ findet auch der Name „Sulfurethan“, „Monothiourethan“ vielfach Verwendung, der diese Isomerie nicht auszudrücken gestattet. Könnte man sich entschliefsen, den Namen „(Mono-)Thiourethan“ ausschliefslich für das Isomere des Xanthogenamids, für $CO_{SC_2H_5}^{NH_2}$ zu verwenden, so würde für die Äthyläther beider Carbaminsäuren eine sehr bequeme Bezeichnungsweise vorliegen; aber dann dürfte man wieder nicht unter Methylxanthogenamid die Substanz $CS_{OCH_3}^{NH_2}$, sondern vielmehr $CS_{OC_2H_5}^{NHCH_3}$ verstehen, so dafs der Begriff Xanthogenamid analog „Urethan“ auf die Äthyläther der betreffenden Säuren beschränkt bliebe.

---

10. 691 etc. [4] Z. B. Fittig's, Richter's Lehrbuch. [5] Jahresber. 1866. 501; 1868. 649; 1873. 773 etc. [6] Hlasiwetz und Kachler, Ann. **166.** 137. [7] Conrad und Salomon.

[1] Die Verbindung $CO_{SCH_2COOH}^{NH_2}$ nennt er Carbaminthioglykolsäure (Jahresber. Städel, 1877. 258; 1878. 264.)

(Schlufs folgt.)

Inhalt: Bernthsen, Konstitution der Thiocarbaminsäurederivate und Nomenclatur der Kohlensäurederivate 140. — Berthelot, Zersetzung der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser 131; Über die Explosionswelle 136. — Berthelot und Vieille, Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in Gasen 133. — Boehm, J., Ursache der Wasserbewegung und der geringeren Lufttension in transpirierenden Pflanzen 138. — Colson, A., Diffusion der festen Körper 137. — Kupfferschläger, Darst. und Gebrauch der Molybdänsäurelösung 138. — Mallard und Le Chatelier, Spez. Wärme der Gase bei hoher Temperatur 129; Verbrennungstemperatur und Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes 129. — Muir, M. M. P., und C. E. Robbs, Volumetr. Best. des Wismuts als Oxalat 138. — Orlowsky, A., Nachw. von Kadmium bei Gegenwart von Kupfer 138. — Riban, J., Zersetzung der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser 129. — Schützenberger, P., Eine chemische Anomalie 129. — Tommasi, D., Thermisches Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen 133. — Violle, J., Diffusion des Kohlenstoffes 137. — Wormley, Th. G., Best. des Harnstoffes durch Natriumhypobromid 138.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 10. **Chemisches Central-Blatt.** 8. März 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

E. J. Mills und **G. Donald**, Über die *Einwirkung von Oxyden auf Salze.* 4. Teil. *Kaliumchlorat und Eisenoxyd.* (J. Chem. Soc. **41**. 18—24. 1881; C.-Bl. 1882. 66.)

Edward W. Morley, *Ursache der Veränderung des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre.* (Sill. Amer. Journ. [3.] **22**. 429—34; Naturf. **15**. 71—73; C.-Bl. 1881. 113.)

D. Mendelejeff, *Zur Natur der Überschwefelsäure.* Vf. führt theoretische Gründe an, die ihn bestimmen, BERTHELOT's Überschwefelsäure, S_2O_7, als ein Schwefelsuperoxyd oder Sulfurylsuperoxyd nicht sauerer Natur aufzufassen. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 561. Dez. [12.* Nov.] 1881.)

Ant. Orlowsky, Über die *Verwandtschaftsverhältnisse des Schwefels und Selens zu Metallen.* Vf. stellte in der angedeuteten Richtung eine Reihe von Versuchen an. Es wurde studiert: die unmittelbare Einwirkung von S auf pulverisierte Metalle in trockener Luft und beim Verreiben im Mörser; die Einwirkung der Metalle in Pulver- oder Blattform auf eine Lösung von S in CS_2; die des S auf wässerige Lösungen von Oxyd- und Oxydulsalzen; die Einwirkung des mit einer Metallspirale umwundenen S auf solche Salzlösungen, und endlich die Einwirkung von Metallblättchen auf Flüssigkeiten, deren eine Schicht aus einer Lösung von S in CS_2, die zweite Schicht aus einer Lösung der Metallsalze bestand. In die Untersuchung wurden einbezogen die Metalle: Au, Pt, Hg, Ag, Pb, Cu, Cd, Bi, Co, Ni, Fe, Cr, Al, Zn, Mn, Mg, K, Na. Der Schwefel zeigte die größte Verwandtschaft gegen Alkalimetalle, wobei vornehmlich Polysulfide entstanden. Unter den schweren Metallen verbindet sich mit S am leichtesten Cu, besonders dann, wenn es in Form der Oxydulverbindung zugegen ist; schwächer ist die Verwandtschaft des S gegen Hg, Ag (Fe), Pb; am geringsten gegen Pb, Cr, Al (Mg). Selen verhält sich analog, nur ist seine Verwandtschaft gegen Ag größer als gegen Cu. (Erstere Reaktion eignet sich zum Vorlesungsversuche; ein Selenstängelchen mit Silberspirale wird in eine konzentrierte Lösung von $AgNO_3$ gebracht.) An diese Resultate knüpft Vf. einige praktische Winke:

1. *S als Reagens auf Cuprosalze bei Gegenwart von Cuprisalzen und anderen Metallsalzen.* Die Probe wird mit HCl angesäuert, etwas Schwefelmilch zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Dunkelfärbung des Schwefelpulvers beweist Anwesenheit von Kupferoxydul in der Lösung. Sollte sich die Lösung beim Kochen verändern, so wird die angesäuerte Lösung mit einem Stückchen Schwefel 10—12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digeriert. Das Stängelchen schwärzt sich entweder ganz oder doch an den Rändern. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2Cu_2Cl_2 + S = 2CuCl_2 + Cu_2S.$$

2. *Vollständige Abscheidung von Cu aus Lösungen bei Gegenwart anderer Metallsalze mittels Schwefel.* Die Ausführung ist verständlich aus der Gleichung:

$$2CuCl_2 + 2SnCl_2 + S = 2SnCl_4 + Cu_2S.$$

Prozentgehalt zu geben, wie der Chlorwasserstoffsäure, nämlich 25 p. c., weil die Ärzte mit diesem Gehalte durch die Salzsäure bereits vertraut sind.

Tabellen über den Gehalt an wasserfreier Säure sind bereits veröffentlicht worden. Da dieselben aber teils sehr lückenhaft, teils unter sich nicht übereinstimmend sind, hat sich Vf. aufs neue der Mühe unterzogen, Gehaltsbestimmungen zu machen, woraus folgende Tabelle, gültig für 15° C., resultierte:

1	p. c.	1,0082	11	p. c.	1,085	21	p. c.	1,172	31	p. c.	1,270	41	p. c.	1,388
2	„	1,0155	12	„	1,093	22	„	1,181	32	„	1,281	42	„	1,401
3	„	1,0230	13	„	1,102	23	„	1,190	33	„	1,292	43	„	1,415
4	„	1,0305	14	„	1,110	24	„	1,200	34	„	1,303	44	„	1,429
5	„	1,038	15	„	1,119	25	„	1,209	35	„	1,314	45	„	1,444
6	„	1,046	16	„	1,127	26	„	1,219	36	„	1,326	46	„	1,459
7	„	1,053	17	„	1,136	27	„	1,229	37	„	1,338	47	„	1,474
8	„	1,061	18	„	1,145	28	„	1,239	38	„	1,350	48	„	1,490
9	„	1,069	19	„	1,154	29	„	1,249	39	„	1,362	49	„	1,496
10	„	1,077	20	„	1,163	30	„	1,260	40	„	1,375	50	„	1,513

(Pharm. Ztschr. für Rufsl. **21.** 6—7.)

Zorn, Die *untersalpetrige Säure.* Da die aus untersalpetrigsaurem Silber und Jodäthyl gewonnene Substanz, das Diazoäthoxan $(C_2H_5NO)_2$, nicht die Eigenschaften eines Säureesters besitzt, so war dessen Molekulargewicht nicht beweisend für die zweibasische Natur der untersalpetrigen Säure. Dagegen geht aus der Zusammensetzung desjenigen untersalpetrigsauren Bariumsalzes, welches man erhält, wenn neutrales untersalpetrigsaures Barium mit $^1/_2$ Äquivalent Schwefelsäure behandelt wird, mit Bestimmtheit hervor, dafs letzteres die Formel NOH=NO—Ba—NO=NOH besitzt. Damit ist die Existenz saurer untersalpetrigsaurer Salze und der zweibasische Charakter der untersalpetrigen Säure bewiesen. Die untersalpetrige Säure entsteht aufser auf die bereits bekannte Methode auch durch Einwirkung von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat auf Natriumnitrit, und zeichnet sich dieses Verfahren besonders durch die Reinheit des entstehenden Produktes aus. Von untersalpetrigsauren Salzen wurde noch dargestellt das Anilinsalzes, welches sich durch seine Krystallisationsfähigkeit und relative Beständigkeit auszeichnet. (Tagebl. des Naturf.-Vers. zu Salzburg 1881. 52—53.)

Fr. Stolba, *zinkhaltiges Ammoniak.* Vf. fand käufliches „reines" Ammonik mit bedeutenden Mengen Zink verunreinigt und erinnert bei dieser Gelegenheit an die Eigenschaft des Ammoniaks, metallisches Zink zwar nur sehr langsam, bei Gegenwart von metallischem Eisen jedoch rasch zu lösen. (Listy. Chem. **6.** 97. Dezember 1881; Prag. Techn. Lab. des böhm. Technik.)

Th. Salzer, Über *Unterphosphorsäure.* III. Abhandlung. (Vergl. **77.** 497 und **78.** 738). Vf. beschreibt die Darstellung der Säure, ihre Zerlegung in phosphorige Säure und pyrophosphorige Säure, stellt die Molekularformel auf und beschreibt eine Reihe von Salzen. (Lieb. Ann. **211.** 1—35. Jan.)

K. Preis und **R. Horák,** *Einwirkung von Salzsäure auf Schwefelsäure.* Vff. bestimmten die Mengen As, die sich beim Erhitzen von gefälltem As_2S_3 mit verdünntem HCl als $AsCl_3$ verflüchtigen, und fanden dieselben durchweg bedeutend und mit der Konzentration der Säure wachsend. (Listy. Chem. **6.** 22—23. Dezember 1881; Prag. Analyt. Lab. des böhm. Technik.)

B. E. Sloane, *Absorption von Chlor durch Arsenchlorid.* Vf. liefs in einer Kältemischung von —23° Chlorgas auf Arsentrichlorid einwirken und bekam nach hinreichend langer Einwirkung ein Produkt, welches auf 1 Atom Arsen 4,447 Chloratome enthält; es findet also die Bildung eines Arsenpentachlorids nicht statt. Wird die so erhaltene Flüssigkeit bis —19° erwärmt, so ist der Chlorgehalt noch 4,324 Atome auf 1 Atom As, bis —6° 4,292, bis +15° 4,233, bis +24° 4,080. Ein anderes Präparat hatte bei +37° noch 3,33 Atome Cl auf 1 As; vielleicht existiert bei ungefähr 24° die Verbindung $AsCl_4$. (Chem. N. **44.** 203—204. 1881.)

S. Wroblewsky, *Verbindung der Kohlensäure mit Wasser.* Wenn man Kohlensäure und Wasser in einem auf 0° erhaltenen Raum genügend komprimiert, so verflüssigt sich der nicht absorbierte Teil der Kohlensäure, und man erhält zwei bestimmt von einander getrennte Flüssigkeitsschichten. Das mehr oder weniger gesättigte Wasser bildet die untere, die flüssige Kohlensäure die obere Schicht. Wird der Druck langsam vermindert, so verflüchtigt sich die Kohlensäure, und alles geht wieder auf den ersten Zustand zurück. Wenn man aber die Kohlensäure fast bis zu ihrer Verflüssigung komprimiert, und das Gas dann ein wenig sich ausdehnen läfst, so dafs sich eine Spur fester Substanz bildet, sei es im Wasser, sei es am Rande der Röhre, so beobachtet man folgende Erscheinung. Jedesmal, wenn man bei der Erhöhung des Druckes im Apparat einen bestimmten Druck

(welchen Vf. den kritischen Druck der Erscheinung nennt) erreicht, bedeckt sich die Röhre mit einer Art Reif. Passiert man diesen Punkt bei der Verminderung des Druckes von neuem, so verschwindet der Reif. Dieser kritische Druck beträgt bei 0° 12,3 Atm. Man kann die Erscheinung so oft wiederholen, als man will, wenn man die Vorsicht anwendet, den Druck nicht zu sehr zu vermindern und nachher den festen Körper nicht vollständig wieder verschwinden zu lassen. Bleibt der Druck größer, als die angegebene Zahl, so läßt sich der feste Körper so lange, als man will, erhalten. Die Erscheinung tritt aber nicht bloß bei 0° ein, sondern sie kann auch bei höheren Temperaturen hervorgerufen werden, doch ändert sich hierbei der kritische Druck. Er beträgt bei

0,48°	2,7	3,6°	5,3°	6,1°	6,8°	
12,7	16,7	17,9	21,8	23,3	26,1	Atm.

Wenn man mit Wasser und Luft experimentiert, so tritt keine ähnliche Erscheinung ein. Zur Erklärung dieses Verhaltens der Kohlensäure glaubt Vf., die Existenz eines Hydrates derselben annehmen zu müssen, welches leicht dissoziierbar und fähig ist, sich durch Druck zu bilden wie das Chlorhydrat des Phosphorwasserstoffs von Ogier. Der kritische Druck der Erscheinung, nämlich derjenige, bei welchem sie eintritt, und unterhalb dessen sie verschwindet, würde der Dissoziationsspannung des gebildeten Hydrates entsprechen. Da das Verhältnis zwischen Wasser und Kohlensäure ohne Einfluß auf den kritischen Druck zu sein scheint, so ist es nach den Untersuchungen Debray's über die Spannung verschiedener Hydrate desselben Salzes sehr möglich, daß es nur ein einziges Hydrat der Kohlensäure giebt. Wahrscheinlich besteht dasselbe aus gleichen Volumen Kohlensäure und Wasserdampf, doch konnte dies nicht direkt bewiesen werden. Es ist auch möglich, daß das Kohlensäurehydrat eine Art Überschmelzung erleidet, da die Krystallisation leichter eintritt, wenn noch etwas krystallisierte Substanz vorhanden ist. (C. r. **94.** 212—213. [30.*] Jan.)

P. Ebell, *Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel und seine Verwendbarkeit in der Technik, Medizin und Chirurgie.* Vortrag, gehalten im Bezirksverein deutscher Ingenieure in Hannover. (Ind. Bl. **19.** 1—4. 7. Jan.)

W. Chandler Roberts und **J. Wrightson,** *Spezifisches Gewicht einiger Metalle im flüssigen Zustande.* In der folgenden Tabelle bedeutet *s* das spez. Gewicht im festen, *s'* im flüssigen Zustande, *x* die Abnahme, resp. Zunahme in Prozenten beim Übergange aus dem einen in den anderen.

	s	*s'*	*x*		*s*	*s'*	*x*
Wismut .	9,82	10,055	*2,3	Zink .	7,2	6,48	11,10
Kupfer . .	8,8	8,217	*7,1	Silber .	10,57	9,51	11,2
Blei . . .	11,4	10,37	9,93	Eisen ,	6,95	6,88	1,02
Zinn . .	7,5	7,025	6,76				

(Nat. **24.** 470. 1881.)

Karl Setterberg, Über die *Darstellung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen und über die Gewinnung der Metalle selbst.* Aus den bei der Lithionfabrikation aus Lepidolith als Nebenprodukte erhaltenen Alaunen hat Vf. die Rubidium- und Cäsiumverbindungen nach einem Verfahren abgeschieden, welches eine Modifikation des Redtenbacher'schen ist. Er gründet dasselbe auf die von ihm beobachtete Thatsache, daß die verschiedenen Alaune in gesättigter Lösung des leichter löslichen Alauns unlöslich sind. Er entfernt je nach der Menge des leichter löslichen Alauns denselben in warmen oder kalten, doch immer gesättigten Lösungen. Im Original ist eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens gegeben. Hieran knüpfen sich Löslichkeitsbestimmungen des Rubidium- und Cäsiumalauns und krystallographische Messungen derselben. Um aus den Alaunen andere Salze des Rubidiums und Cäsiums darzustellen, erwies sich als das beste Verfahren die Fällung mit Barythydrat in der Siedehitze, wodurch zugleich Schwefelsäure und Thonerde abgeschieden werden. Der Zusatz des Barythydrates wird so lange fortgesetzt, bis man eine neutrale, beim Kochen mit Ammoniak und Chlorammonium klar bleibende Flüssigkeit erhält. Die ausgefällte Thonerde war schwer und kompakt, infolgedessen sie sich leicht auspressen und auswaschen ließ. Da Barythydrat ohne Schwierigkeit rein erhalten werden kann, war auch das durch Abdampfen der Lösung erhaltene schwefelsaure Salz von genügender Reinheit. Aus dem schwefelsauren Salz kann man durch doppelte Zersetzung mit dem entsprechenden Barytsalz die anderen Salze darstellen.

Die Darstellung der Metalle geschah durch Glühen der Carbonate mit Kohle, indem man Rubidium-, bezw. Cäsiumditartrat mit Kalk und Zucker mischte und nach dem Verkohlen in einem geeigneten Ofen unter Anpassung einer vom Vf. konstruierten Vorlage glühte. Rubidium konnte auf diesem Wege dargestellt werden, die Darstellung des Cäsiums aber mifslang. Dagegen konnte es durch Elektrolyse einer Mischung von Cyancäsium oder besser einer Mischung von 4 Mol. Cyancäsium mit 1 Mol. Cyanbarium erhalten werden.

Das Cäsium ist silberweifs, dehnbar, bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich, schwimmt auf Wasser und verbrennt dabei unter Feuererscheinung. An der Luft entzündet es sich rasch, wenn es nicht durch Petroleum geschützt ist. Schmelzpunkt 26—27°; spez. Gew. 1,88 bei 15°. (Lieb. Ann. **211.** 100—116. Jan.)

Fr. Stolba, *Reindarstellung von Lithiumcarbonat.* Vf. empfiehlt zur Reinigung des käuflichen Carbonates folgendes Verfahren. Das unreine Präparat wird in reiner Salzsäure gelöst, zuerst in der Kälte, zum Schlusse bei Siedehitze, so dafs etwa 5 p. c. des Salzes noch ungelöst bleiben; dadurch werden Oxyde schwerer Metalle, Kalk, ein Teil Magnesia u. s. w. entfernt. Dem Filtrat wird bei Siedetemperatur in kleinen Stückchen sublimiertes reines Ammoniumcarbonat solange zugesetzt, als noch Lithiumcarbonat ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird alsdann durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und gehörig gewaschen. Mutterlauge und Waschwasser werden mit Salzsäure neutralisiert und zur Krystallisation eingedampft; dabei scheidet sich Salmiak aus, der im Falle besonderer Unreinheit des ursprünglichen Präparates auch Alkalichloride enthalten kann. Die Mutterlauge wird neuerdings mit Ammoniumcarbonat gefällt und so ein weiterer Anteil Lithiumcarbonat erhalten. Auch der Salmiak kann umkrystallisiert, und aus seiner Mutterlauge noch etwas Lithiumcarbonat abgeschieden werden. Die aus den Mutterlaugen gewonnenen Partien sind freilich abstufend immer minder und minder rein. Mit dem so erhaltenen Präparat wurde, wenn notwendig, die gleiche Operation von neuem wiederholt und so schliefslich bei geringem Verlust ein sehr reines Salz erzielt, das nur noch etwas Ammoniumcarbonat enthält, welches letztere durch Erwärmen leicht entfernt wird. (Listy. Chem. **6.** 15—16. November 1881; Prag. Techn. Lab. des böhm. Technik.)

P. Schützenberger, Über das *Verhalten des Calciumcarbonates in der Wärme.* Eine wässerige Lösung von Calciumcarbonat, welche viel freie Kohlensäure enthielt, gab beim Erhitzen Arragonit, während aus einer anderen mit geringem Kohlensäuregehalt hexagonale Tafeln erhalten wurden. Der künstliche Arragonit, zuvor auf 200—300° erhitzt, giebt, wenn man ihn auf die Temperatur des siedenden Schwefels bringt, eine Kohlensäureentwickelung, welche nach einigen Augenblicken wieder aufhört. (Bull. Par. **37.** 49—50. 20. Januar [23. Dezember 1881]. Paris. Soc. Chim.)

B. Brauner, Beitrag zur *Chemie der seltenen Erdmetalle.* Es ist allgemein bekannt, dafs es lange Zeit schwierig war, das Verhältnis der sogenannten seltenen Erdmetalle zu den übrigen Elementen zu verstehen. Die seltenen Erdmetalle wurden bekanntlich im Gegensatze zu den übrigen Elementen gewissermafsen als Ausnahme betrachtet und fanden nur in den Elementen der Magnesiumgruppe einige Analogie. Einen wesentlichen Schritt gegen das oben erwähnte Ziel hin that zu Anfang der siebziger Jahre Mendelejeff. Dieser Forscher kam zu der Ansicht, dafs sich die Elemente der seltenen Erden nur nach Abänderung ihrer bisherigen Atomgewichte in das System der Elemente einreihen lassen. Diese Ansicht von Mendelejeff fand einige Zeit nachher ihre Bestätigung durch die schönen Untersuchungen von Cleve und Nilson und durch die von Hillebrand in in Bunsen's Laboratorium ausgeführte Bestimmung der spezifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym. Trotzdem wurde aber die Frage über die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System der Elemente noch nicht entgültig entschieden.

Die nachfolgende Untersuchung wurde mit der Absicht unternommen, die Ceritmetalle mit Rücksicht auf das periodische System zu studieren und speziell Thatsachen zur Ermittelung der definitiven Stellung dieser drei Elemente im System aufzufinden. Zur Darstellung des Versuchsmaterials wiederholte Vf. die klassische Trennungsmethode, deren sich Bunsen zur Beschaffung des Materials für seine spektralanalytischen Versuche bediente.

Schon im Frühjahr 1878 bei Gelegenheit der Bemerkung, dafs das Beryllium bei gewöhnlicher Temperatur eine Ausnahme von dem Dulong-Petit'schen Gesetze bildet, hat Vf. die Vermutung ausgesprochen, dafs das Lanthan unter die dreiwertigen Elemente der dritten Gruppe, achte Reihe zu stehen kommt, das Cer in die vierte Gruppe, achte Reihe und das Didym in die fünfte Gruppe derselben Reihe. Ist diese Ansicht richtig, so sollte das Cer eine Reihe von Verbindungen liefern, aus denen seine Vierwertigkeit unmittelbar hervorgeht, nämlich ein Tetrafluorid und Doppelsalze desselben mit anderen Fluoriden. In der That ist nach Überwindung einiger Schwierigkeiten die Darstellung dieser Verbindungen gelungen, und die Analysen führen zu den Formeln: $CeF_4 + H_2O$ und $3KF.2CeF_4 + 2H_2O$.

Den Hauptgegenstand der Untersuchung bildete die Ermittelung der wahren Zusammensetzung der höheren Oxydationsstufe des Didyms. Für dieselbe sind schon seit dreifsig Jahren von verschiedenen Forschern verschiedene Zusammensetzungen gefunden worden, aber der Wahrheit am nächsten kamen FRERICHS und SMITH, indem aus ihren Analysen die Formel Di_4O_9 folgt. Ist diese Formel richtig, so würde das Oxyd zu derjenigen Klasse von Verbindungen gehören, aus denen man in bezug auf die Valenz des Elementes keine Schlüsse ziehen kann. Dazu ist noch kurze Zeit nachher dieses Oxyd aus der Liste der Verbindungen gestrichen worden, da CLEVE in Upsala ein solches Didymsuperoxyd nach der von FRERICHS und SMITH beschriebenen Methode nicht erhalten konnte. Um reine Didympräparate, und zwar eine gröfsere Quantität derselben zu erhalten, in deren Funkenspektrum keine einzige fremde Linie zu sehen wäre, bediente sich Vf. der fraktionierten Fällung mit Oxalsäure; aber obwohl es ihm gelungen ist, die Methode vorteilhaft zu modifizieren, so mufste er diese langwierige Operation mehrere Monate wiederholen. Endlich gelangte er zu einem Didym vom Atomgewichte $Di''' = 146{,}58$ ($O = 16$). Nach seiner Voraussetzung sollte die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds Di_2O_5 sein. Er hatte sich zunächst überzeugt, dafs sich die Zusammensetzung seiner Präparate dieser Formel desto mehr näherte, je reiner das verwendete Didym war, aber erst nach neunundvierzig Analysen ist es ihm gelungen, ein Produkt zu erhalten, welches das reine *Didympentoxyd* Di_2O_5 vorstellte. Das spezifische Volum dieses Pentoxyds läfst sich sehr gut in die Tafel der spezifischen Volume einreihen, die man erhält, wenn man die höheren Oxydationsstufen nach dem periodischen System anordnet.

Vf. übergeht eine Anzahl Verbindungen, welche aus dem Didympentoxyd durch die Einwirkung verschiedener Reagentien entstehen, und will nur die wichtigsten zwei Reaktionen hervorheben. Erstens ist das Didympentoxyd selbst in kochender Flufssäure unlöslich, während es sich in den übrigen Säuren, selbst in den verdünntesten, leicht löst, und zweitens ist es auch in kaltem Ammoniumnitrat beinahe unlöslich, während sich die meisten übrigen seltenen Erden, besonders das Lanthanoxyd, darin leicht lösen. Hiermit ist man der direkten, bisher nicht ausführbaren Trennung der seltenen Erden wesentlich näher gekommen. Auch giebt das Didympentoxyd ein Mittel an die Hand, sich von der Reinheit der Didympräparate auf chemischem Wege zu überzeugen und die Menge der Verunreinigungen quantitativ zu bestimmen. Es ist dem Vf. auch gelungen, die ersten Doppelfluoride der dreiwertigen seltenen Erden darzustellen, ferner ein Didympentoxydhydrat, das sich an die Hydrate von Lanthan und Cer folgendermafsen anreiht: $La_2O_8 + 3H_2O$, $Ce_2O_4 + 3H_2O$, $Di_2O_5 + 3H_2O$.

Was das Lanthan anbelangt, so habe sich Vf. überzeugt, dafs das Atomgewicht des reinsten Lanthans $La = 138{,}8$ beträgt, und dafs diejenigen Fraktionen, deren Atomgewicht er zu 135 gefunden hat, sich vor dem Spektroskop, im elektrischen Funken geprüft, als ein Gemisch von Lanthan und Yttrium erweisen.

Noch ist zu bemerken, dafs Vf. mit Hilfe des Spektroskops und des elektrischen Funkens eine Durchmusterung aller im Cerit enthaltenen seltenen Erden unternommen hat, und dafs es ihm gelungen ist, mehr als hundert fremde Linien (meistens sehr feine) aufzufinden, welche keinem der bisher bekannten Ceritmetalle angehören. Ob sie jedoch nicht einem der zahlreichen in letzter Zeit gefundenen neuen Erdmetalle, besonders den von MARIGNAC entdeckten Ceritmetallen $Y\alpha$ und $Y\beta$ angehören, läfst sich noch nicht sagen, da die Funkenspektren der letzteren noch nicht bekannt sind. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dafs im Cerit ein Bestandteil des $Y\beta$ vorkommt, und dafs das Cer neben dem wahren Cerium noch eine andere, demselben äufserst ähnliche Erde enthält. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Salzburg. 1881. 48—49.)

W. N. Hartley, Beiträge zur *Geschichte der Cerverbindungen*. Diese Arbeit besteht aus sieben Abschnitten. 1. *Darstellung reiner Cersalze*. Der Vf. bereitet dieselben nach der Methode von MOSANDER, indem er die gemischten Hydrate von Cer, Lanthan und Didym mit Kali oder Natron fällt und die Lanthan- und Didymverbindungen in Hypochloride durch Einwirkung von Chlor verwandelt, wobei das Cerhydrat unverwandelt bleibt. 2. *Eine empfindliche Probe auf Cer*. Zu einer sauren oder neutralen Lösung eines Cersalzes setzt man eine Lösung von Natriumacetat und Wasserstoffsuperoxyd. Es entsteht hierdurch ein bräunlicher Niederschlag, welcher bald dunkler wird. Auf diese Weise läfst sich noch ein Teil Cer in 100 000 Teilen Lösung nachweisen. 3. *Darstellung und Analyse des Cerophosphates*. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $Ce_2O_8P_2O_5 . H_2O$. 4. *Die Darstellung und Analyse des Ceriphosphates*. Dasselbe hat, wenn es im Vakuum getrocknet wird, die Zusammensetzung $(CeO_2)_4(P_2O_5)_3 26H_2O$. 5. *Über die Zusammensetzung des Edwardsits und Monazits*. Jenes Mineral ist ein Cerphosphat. 6. *Analyse des Rhabdophans aus Neubritannien*. Dieses Mineral wurde von G. W. LETTSON entdeckt. Zwei Proben davon finden sich in der Sammlung von TURNER, und zwei andere sind von MASKELYNE in der Oxfordsammlung entdeckt. Sie waren als Blenden klassifiziert. LETTSON

erkannte, als er verschiedene englische Blenden auf Gallium prüfte, in dem von diesem dunkelgranatrot durchscheinenden Mineral reflektierten Lichte das charakteristische Didymspektrum. Nach des Vf's. Analyse besteht dasselbe aus 9,34 Wasser, 0,36 Kieselsäure, 0,21 Al_2O_3, Fe_2O_3, beide mit P_2O_5 verbunden; 1,09 Magnesiumphosphat, 23,19 Ceroxydul, 34,77 Lanthan- und Didymoxyd, 2,09 Yttriumoxyd, 24,77 P_2O_5. Die Formel kann demnach Ce_2O_3Di, $LaO_3(P_2O_5)_2 4H_2O$ geschrieben werden, worin die drei Metalle Ce, Di und La einander ganz oder zum Teil vertreten. 7. *Spektroskopische Untersuchung des Rhabdophans.* Diese Prüfung ergab die Abwesenheit des Yttriums in einer jeden der vier Proben, dagegen wurde eine Gruppe von 4 Linien im Grün beobachtet, welche dicht nebeneinander lagen, und die keinem bis jetzt bekannten Elemente angehörten. (Chem. N. **45.** 40. 27. [19.] Jan. London. Chem. Soc.)

C. F. Cross und **A. Higgin,** Über die *Einwirkung von Chromoxyd auf Schwefelsäure.* Die Vff. haben die hierbei entstehende unlösliche Verbindung analysiert und die Zusammensetzung derselben variabel gefunden. Eine Probe ergab die Formel:

$$2[2Cr_2O_3 3SO_3]7H_2SO_4.$$

(Chem. N. **45.** 40. 27. [19.] Jan. London, Chem. Soc.)

S. M. Jörgensen, *Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen.* II. *Bromopurpureochromsalze.*

Bromopurpureochromplatinbromid, $Br_2[Cr_2 10NH_3]2PtBr_6$
Bromopurpureochromchlorid, $Br_2[Cr_2.10NH_3].Cl_4$
Bromopurpureochromnitrat, $Br_2.[Cr_2.10NH_3]4NO_3$
Bromopurpureochromchromat, $Br_2.[Cr_2 10NH_3]2CrO_4$.

III. *Jodopurpureochromsalze.*

Jodopurpureochromjodid, $J_2.[Cr_2.10NH_3].J_4$
Jodopurpureochromchlorid, $J_2.[Cr_2, 10NH_3].Cl_4$
Jodopurpureochromnitrat, $J_2.[Cr_2.10NH_3].4NO_3$
Jodopurpureochromplatinchlorid, $J_2.[Cr_2.10NH_3].2PtCl_6$.

(J. prakt. Chem. **25.** 83—95. Dez. [Nov.] 1881. Kopenhagen.)

F. W. Clarke und **David Stearn,** *Chromquecksilberverbindungen.* Folgende Doppelsalze des Quecksilberchlorides und Quecksilbercyanides mit alkalischen Chromaten sind seit langer Zeit bekannt.

1. $(NH_4)_2Cr_2O_7.HgCl_2.H_2O$	Darby, Richmond und Abel
2. $3(NH_4)_2Cr_2O_7.HgCl_2$	Richmond und Abel
3. $K_2Cr_2O_7.HgCl_2$	Millon und Darby
4. $K_2CrO_4.2HgCl_2$	Darby
5. $K_2CrO_4.2HgCy_2$	Poggiale, Calliot u. Podevin
6. $Ag_2Cr_2O_7.2HgCy_2$	Darby.

Der Vf. hat sie von neuem untersucht und hierbei gefunden, daſs noch ein basisches Chromat von der Formel $7HgO.2CrO_3$ existiert, während die Existenz von zwei anderen noch mehr basischen Chromaten in hohem Grade wahrscheinlich ist. (Amer. Chem. J.; Chem. N. **45.** 61—62. 10. Febr.)

T. L. Phipson, *Weitere Mitteilungen über das Aktinium.* Seit seiner letzten Mitteilung (**81.** 786) ist der Vf. in der Untersuchung dieses Materiales nicht viel weiter gekommen. Die Schwierigkeit der Beseitigung der letzten Spur Zinkoxyd durch kaustisches Natron ist noch nicht gehoben, so daſs die Lötrohrreaktion des Aktiniumoxydes mit Kobaltchlorid ungewiſs ist. Das Produkt ist eine prachtvoll dunkelsmaragdgrüne Masse, etwas schöner und dunkler, als sie mit reinem Zink erhalten wird; in wie weit dieses Verhalten aber dem einen oder dem anderen Metalle zukommt, läſst sich nicht sagen. Der Vf. hat ferner noch ein Aktiniumsulfid (allotropische Form?) erhalten, welche nur wenig empfindlich gegen die Einwirkung des Lichtes ist, während gewöhnliches Sulfid sich schon in wenig Minuten zu schwärzen beginnt. Dieses Verhalten des letzteren kann nicht der Gegenwart von Silber, Quecksilber, Kadmium, Arsen etc. zugeschrieben werden, weil die Flüssigkeit, aus der das Oxyd abgeschieden wurde, über 24 Stunden der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt war und weil die Aktiniumverbindungen diese Reaktion nicht geben, wenn sie von einer Glasplatte bedeckt sind. Hierdurch unterscheiden sie sich von den anderen lichtempfindlichen, in der Photographie gebräuchlichen Substanzen, welche unter Glas ihre Empfindlichkeit nicht verlieren. Das Glas besitzt also das Vermögen, eine gewisse Anzahl der chemisch wirksamen Strahlen zurückzuhalten, so wie andere durchsichtige Körper die Wärmestrahlen zurückhalten können. Das zu

den Versuchen dienende Glas war etwas grünlich, doch wurde auch mit weifsem Glase diese Wirkung beobachtet. Endlich zeigte auch blaues Glas dieselbe schützende Wirkung, obgleich es die chemisch wirksamen Strahlen zurückläfst. (Chem. N. **45**. 61. 10. Febr.)

V. H. Veley, Über einige *höhere Oxyde des Mangans und deren Hydrate*. Vf. hat die zur Untersuchung verwendeten Manganoxyde in möglichst reinem Zustande dargestellt. Dieselben enthielten weniger als 0,1 p. c. Kalium und weniger als 1 Tl. Calcium auf 6800 Tle. des Oxydes. Die höheren Oxyde wurden in Strömen von reinem Stickstoffe oder Wasserstoffe erhitzt. Die Temperatur variierte zwischen 80 und 200°; bei einigen Versuchen wurde sie noch höher gesteigert. Bei gewissen Temperaturgraden blieb die Manganverbindung bei längerem Erhitzen unverändert. Aus diesem Umstande schliefst Vf. auf die Existenz eines bestimmten Oxydes oder Hydrates. Bei gesteigerter Hitze trat erneuerter Wasserverlust ein, bis wiederum bei einem bestimmten Thermometergrade die Verbindung unzersetzt blieb; hieraus schliefst Vf. auf die Existenz eines anderen bestimmten Oxydes oder Hydrates. In dieser Weise hat Vf. die Existenz folgender Verbindungen festgestellt: $Mn_{24}O_{32},3H_2O$; $Mn_{24}O_{44}$ mit 8, 6, 4 und 2 Molek. Wasser; $Mn_{24}O_{45},8H_2O$; $Mn_{24}O_{46}$ mit 3 und 2 Mol. Wasser; $Mn_{21}O_{47},2H_2O$. Von mehreren dieser Verbindungen wurde das spez. Gewicht bestimmt. Der Vf. schliefst mit thoretischen Erörterungen über die Formeln dieser Oxyde. (Chem. N. **44**. 301. 23. [15.] Dez. 1881. London, Chem. Soc.)

Dewar und **A. Scott**, Über das *Atomgewicht des Mangans*. Durch Analyse von Silberpermanganat erhielt der Vf. (wenn Ag = 108 und O = 16 ist) die Werte: 55,51, 54,04, 54,45. Die Analyse von reinem Mangansuperoxyd ergab 53,6 und 53,3. (Nat. **24**. 470. 1881.)

F. W. Clarke und **Mary E. Owens**, *Einige neue Platinverbindungen*. Wenn alkoholische Lösungen von Platinchlorid und Cyankalium gemischt werden, so entsteht ein blafsgelber Niederschlag, welcher beim Erwärmen der Mischung partielle Zersetzung erleidet, wobei sich, wie es scheint, metallisches Platin abscheidet. Durch Filtrieren, Waschen mit Alkohol und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure erhält man den Körper in einer beständigen Form. Er besitzt die Zusammensetzung $K_2PtCl_5(CNO)H_2O$. Der Stickstoff wurde bei der Analyse nicht bestimmt, doch ist die Gegenwart des Cyanmoleküls in dem Körper unzweifelhaft.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf das grüne Magnus'sche Salz, $PtN_2H_6C_2$, entstehen neue Verbindungen von, wie es scheint, sehr komplizierter Zusammensetzung. Das Magnus'sche Salz wurde durch Zusatz einer Lösung von Cyankalium zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Eindampfen im Wasserbade blafsgelbe Nadeln abscheidet. Aus der Mutterlauge gewinnt man schöne braune Nadeln. Das gelbe Salz enthält Platin, Kalium, Ammoniak, Wasser und Kohlenstoff. Der Platingehalt beträgt 43,93 p. c. Die braunen Krystalle enthalten Ammoniak, Platin und Chlor. Beide Salze sind noch näher zu untersuchen.

Ein anderes neues Salz wurde zufällig erhalten, indem man Strychninplatinchlorid in Rhodankalium löste und die blutrote Lösung nachher sehr kurze Zeit zum Sieden erhitzte und zur Abkühlung hinstellte. Es schied sich dabei ein schöner roter, krystallinischer Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich das Strychninplatinrhodanat ist:

$$2(C_{21}H_{22}N_2O_2)H_2PtCy_6S_6.$$

(Amer. Chem. Journ.; Chem. N. **45**. 62—63. 10. Febr.)

Th. Wilm, *Zur Gewinnung des Palladiums*. Die Methode der Pd-Gewinnung durch Fällen als Cyanid liefert kein reines Metall. Aus der Lösung des Erzes wurde Platin als Platinsalmiak gefällt. Die übrigbleibenden Metalle wurden aus der Lösung durch Zink oder Eisen niedergeschlagen, ihre Lösung in Salpetersäure endlich, wie vorgeschrieben, mit Cyanquecksilber. Das gewaschene Cyanpalladium wurde geglüht, der Regulus im Knallgase geschmolzen. Das daraus geschlagene Blech war sehr spröde; beim Anwärmen in der Gasflamme bedeckte es sich mit Bläschen und krümmte sich. Die weitere Untersuchung ergab, dafs es noch an 20 p. c. Platin enthielt, wie auch Iridium und Rhodium. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 517. Nov. [8.* Okt.] 1881.)

Th. Wilm, *Gewinnung und Reinigung von Palladium*. Das Filtrat, nach der Fällung des Platins mit Salmiak wird mit überschüssigem NH_3 angewärmt. Die abfiltrierte, vom hohen Kupfergehalt dunkelblaue Lösung wird mit Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber Niederschlag aus von fast ganz reinem $PdCl_2.2NH_3$ oder ein schmutziggelber, wenn darin überdies noch das Rhodiumsalz $RhCl_3.5NH_3$ enthalten ist. Der Niederschlag wird in kaltem, wässerigem NH_3 gelöst, worin das Rhodiumsalz unlöslich ist; aus der Lösung wird mittels HCl das Pd-Salz wieder gefällt und stellt so ein lichtgelbes krystallinisches Pulver dar, bestehend aus federartigen, gekrümmten Nädelchen. Der gröfsere Teil Rhodium, wie auch alle anderen Metalle bleiben, wahrscheinlich in

Form komplizierter Ammoniakverbindungen in dem Filtrat nach der ersten Fällung mit HCl. Wird dieses durch Abdampfen konzentriert, so scheidet sich daraus beim Abkühlen ein gelbrotes Pulver aus, das, aus wässerigem Ammoniak umkrystallisiert, beim Zersetzen mit HCl reines $RhCl_3.5NH_3$ in kurzen glänzende Prismen von lichtgelber Farbe liefert. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 560—561. Dezember [12.* November] 1881.)

N. v. Lorenz, *Über die Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen*. (Monatshefte f. Chem. **2**. 810—41. Dez. 1881.)

Wilh. Pillitz, *Studien über das Silberoxydul*. Das durch Einwirkung von Silbernitrat auf eine Lösung von Antimonoxyd in überschüssiger Kali- oder Natronlauge entstehende schwarze Pulver ist nicht, wie aus des Vf's. Versuchen hervorgeht, Silberoxydul, Ag_4O, sondern ein variables Gemenge von metallischem Silber, metallischem Antimon und Silberoxyd. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 27—43. Jan. [Juni 1881.] Budapest.)

4. Organische Chemie.

N. Menschutkin, *Anleitung zur Isomeriebestimmung der Alkohole und Säuren mit Hilfe der Ätherifikationsdata*. A. *Isomeriebestimmung der Alkohole*. Des Vf.'s neue Methode besteht darin, dafs der betreffende Alkohol mit der äquivalenten Menge Essigsäure in Gegenwirkung gebracht und die Anfangsgeschwindigkeit der Ätherifikation und ihre Grenze bestimmt wird. Die Vergleichung dieser Data mit den unten angeführten Tabellen führt zur Erschliefsung der Isomerie. Zur Ausführung des Versuches ist trockne, reine Essigsäure und ebensolcher Alkohol erforderlich. Verunreinigte Präparate können zu ganz falschen Schlüssen über den Isomeriezustand führen. Die Ätherifikation des Alkoholsäuregemenges geschieht im Glycerinbade bei 155° in Röhrchen (Nähere Mitteilungen über die Ausführung: Z. rusk. chim. obsc. **9**. 316 fgde.; **10**. 276 fgde.; **12**. 82 fgde.) und sind stets mindest zwei Parallelversuche erforderlich. Bei der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit ist, sowohl was Zeitdauer, als den ganzen Versuch überhaupt anbelangt, Genauigkeit zu beobachten, weil manche Isomeriefälle nur geringe Differenzen zeigen. Behufs dieser Bestimmung bleiben die beschickten Röhrchen genau 60 Minuten im Glycerinbade, und werden dann rasch abgekühlt. Der unverbundene Säurerest wird durch Titration mit Barytwasser in alkoholischer Lösung mit Rosolsäure als Indikator ermittelt. Bei der Bestimmung der Ätherifikationsgrenze wird eine Titration nach 144stündigem Erwärmen auf 155° vorgenommen, die zweite nach 216 Stunden.

I. *Gesättigte primäre einatomige Alkohole*. Zur Bestimmung der primären, sekundären oder tertiären Natur ist notwendig die Kenntnis der Ätherifikationsgrenze, zu jener der Isomerie des Kohlenwasserstoffradikals die Kenntnis der Ätherifikationsgeschwindigkeit.

Normale Alkohole, $R.CH_2.OH$, wo $R = CH_3(CH_2)_n$. Anfangsgeschwindigkeit und Grenze unter allen Alkoholen die höchste; erstere etwa 47 p. c., letztere etwa 66,57 p. c.

	Geschwindigkeit	Grenze
Äthylalkohol	46,81	66,57
Propylalkohol	46,50	66,85
Normaler Butylalkohol . . .	46,85	67,0
Normaler Oktylalkohol . . .	46,57	72,34

Isoalkohole, $R_2CH.CH_2.OH$, wo R einen verschiedenen Wert haben kann. Untersucht wurde nur der

Isobutylalkohol	44,36	67,38.

Beispiel der Bestimmung des primären Charakters eines gesättigten Alkohols: die Natur des Oktylalkohols wurde erst vor kurzem festgestellt; die Ätherifikation bestätigt sie. Der Alkohol ist ein primärer, weil seine Ätherifikationsgrenze = 72,34 p. c.; er ist normal, weil seine Anfangsgeschwindigkeit = 46,57.

Ungesättigte primäre Alkohole. Bedeutende Höhe der Grenze; Geschwindigkeit immer noch gröfser als bei den später folgenden Alkoholen.

Reihe $C_nH_{2n}O$. Untersucht wurde nur der

	Geschwindigkeit	Grenze
Allylalkohol	35,72	59,41
Reihe $C_nH_{2n-2}O$:		
Propargylalkohol	20,50	?
Borneol (?)	25,12	?
Reihe $C_nH_{2n-6}O$:		
Benzoylalkohol	38,64	60,75

Bei den höheren Gliedern dieser Reihe tritt die Isomerie nach aromatischem Typus ein, deren Einfluſs auf die Ätherifikation noch nicht untersucht wurde.

II. *Sekundäre Alkohole:* Niedere Grenze und geringere Geschwindigkeit als bei den primären Alkoholen, beiderlei Werte jedoch bedeutend höher als bei tertiären Alkoholen:

Gesättigte Reihe:

	Geschwindigkeit	Grenze
Dimethylcarbinol, C_3H_8O . .	26,53	60,52
Äthylmethylcarbinol, $C_4H_{10}O$ . .	22,59	59,28
Isopropylmethylcarbinol, $C_5H_{12}O$.	18,95	59,31
Diäthylcarbinol, $C_5H_{12}O$ . . .	16,93	58,66
Äthylisobutylcarbinol, $C_7H_{10}O$.	18,23	63,06
Hexylmethylcarbinol, $C_8H_{18}O$ . .	21,19	62,03

Für die Untersuchung der Isomerie der Kohlenwasserstoffradikale sekundärer Alkohole liegen nicht genug Daten vor.

Ungesättigte Reihen.

	Geschwindigkeit	Grenze
Reihe $C_nH_{2n}O$:		
Äthylvinylcarbinol, $C_5H_{10}O$ . .	14,85	52,25
Menthol, $C_{10}H_{20}O$	15,29	61,49
Reihe $C_nH_{2n-2}O$:		
Diallylcarbinol, $C_7H_{12}O$ . . .	10,60	50,12
Borneol, $C_{10}H_{18}O$ (?) . . .	25,12	?
Reihe $C_nH_{2n-6}O$:		
Äthylphenylcarbinol . . .	18,89	?
Reihe $C_nH_{2n-14}O$:		
Diphenylcarbinol	21,99	?

Beispiele der Bestimmung der Isomerie:

E. E. WAGNER's *Äthylvinylcarbinol* läſst bei der Formel $C_5H_{10}O$ erwarten, daſs, im Falle er ein primärer Alkohol ist, die Ätherifikationswerte nicht sehr von jenen des Allylalkohols (35,72 u. 59,41) differieren werden; ist er ein sekundärer Alkohol, dann sind die zu erwartenden Werte jenen der sekundären gesättigten Alkohole $C_5H_{12}O$ nahe (18,95, resp. 16,93 und 59,31, resp. 58,66); ist er endlich ein tertiärer Alkohol, dann müssen seine Werte ganz unbedeutend sein. Der Versuch ergab 14,85 und 52,25, daher der Alkohol ein sekundärer ist.

Menthol. Den Ätherifikationswerten nach stellt sich Menthol in eine Reihe mit dem Äthylvinycarbinol. Menthol ist somit ein sekundärer Alkohol. Welche Kohlenwasserstoffgruppen er enthält, bleibt vorläufig unentschieden; möglicherweise hat die eine 3, die andere 6 C-Atome.

Borneol. Seine Ätherifikationsdaten sind, wie aus den beiden obigen Tabellen ersichtlich, wo er angeführt erscheint, ungenügend zur Aufklärung seiner Konstitution. Die groſse Geschwindigkeit deutet auf einen primären Alkohol hin. Nach 192 Stunden ist seine Grenze = 52 p. c., entsprechend einem sekundären Alkohol; nach 312 Stunden steigt der letztere Wert auf 62 p. c. Ist diese Ziffer richtig, dann ist Borneol ein primärer Alkohol.

III. *Tertiäre Alkohole und Phenole:* Ganz unbedeutende Anfangsgeschwindigkeit (nicht über 2—3 p. c.), niedrige Grenze (nicht über 10 p. c.).

Gesättigte Reihe: Die tertiären Alkohole dieser Reihe ätherifizieren sich unregelmäſsig unter Ausscheidung von Kohlenwasserstoffen. Für praktische Zwecke der Isomeriebestimmung hat diese Unregelmäſsigkeit keine besondere Bedeutung.

	Geschwindigkeit	Grenze
Trimethylcarbinol $C_4H_{10}O$ . . .	1,43	6,59
Äthyldimethylcarbinol $C_5H_{12}O$.	0,81	2,53
Diäthylmethylcarbinol $C_6H_{14}O$.	1,04	3,78
Propyldimethylcarbinol $C_6H_{14}O$.	2,15	0,83
Isopropyldimethylcarbinol $C_6H_{14}O$.	0,86	0,85

Ungesättigte Reihen:
Reihe $C_nH_{2n}O$: Aetherifikation unregelmäfsig mit Abspaltung von Kohlenwasserstoffen.

	Geschwindigkeit	Grenze
Allyldimethylcarbinol, $C_6H_{12}O$.	3,08	7,26
Allyldiäthylcarbinol, $C_8H_{16}O$ . .	0	4,72
Allyldipropylcarbinol, $C_{10}H_{20}O$.	0	0,46.
Reihe $C_nH_{2n-2}O$:		
Diallylmethylcarbinol, $C_8H_{14}O$.	0	5,36
Diallylpropylcarbinol, $C_{10}H_{18}O$.	0	3,10
Reihe $C_nH_{2n-6}O$, Phenole: Ätherifikation normal.		
Phenol, C_6H_6O	1,45	8,64
Parakressol, C_7H_8O	1,40	9,56
Thymol, $C_{10}H_{14}O$	0,55	9,46
Reihe $C_nH_{2n-12}O$: Wie bei den Phenolen.		
α-Naphtol, $C_{10}H_8O$	—	6,16.

IV. *Glykole und mehratomige Alkohole überhaupt.* Auch hier liegt die Isomerie entweder in der primären, sekundären oder tertiären Natur des Alkohols oder in der Konstitution des Alkoholrestes. Auch bei den Glykolen haben die primären Formen die höchsten Grenzen und gröfsten Geschwindigkeiten, die tertiären Formen die geringsten.

	Geschwindigkeit	Grenze
Primäre Glykole:		
Äthylenglykol	42,93	53,86
Trimethylenglykol	49,29	60,07
Primär-sekundärer Glykol:		
Propylenglykol.	36,43	50,83
Sekundärer Glykol:		
Pseudobutylenglykol . . .	17,79	32,79
Tertiärer Glykol und Phenol:		
Pinakon	2,58	5,85
Resorcin	0	7,08.

Vf. vergleicht die Anwendbarkeit seiner Methode der Isomeriebestimmung der Alkohole mit der Oxydationsmethode. Letztere ist anwendbar bei primären und aromatischen Alkoholen, unanwendbar bei den dazwischen liegenden ungesättigten Reihen. Für zweiatomige Alkohole ist die Oxydationsmethode noch nicht genügend studiert. Die neue Methode hingegen ist unbegrenzt anwendbar; mit der Ansammlung weiteren Materiales kann sie an Anwendbarkeit nur noch gewinnen. Die Feststellung des primären, sekundären oder tertiären Charakters ist in der Mehrzahl der Fälle möglich. Schwieriger ist dies vorläufig, und zwar des noch unzureichenden Materiales wegen rücksichtlich der Isomeriebestimmung der Kohlenwasserstoffradikale; in dieser Hinsicht kann man sich gegenwärtig ohne die Oxydationsmethode nicht behelfen. Die Oxydationsmethode erheischt ferner bedeutend mehr Substanz als die Ätherifikationsmethode, für welche 2 g des wasserfreien Alkohols genügen (ausreichend für 6 Versuche).

B. *Isomeriebestimmung der Säuren.* Die Ausführung der Ätherifikation und des ganzen Versuches geschieht unter Anwendung von Äthylalkohol ähnlich wie bei den Alkoholen. Die Säuren müssen rein und wasserfrei sein. Am wichtigsten ist hier die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit.

I. *Primäre einbasische Säuren.* Diese Säuren haben die gröfste Anfangsgeschwindigkeit. In der gesättigten Reihe sinkt sie mit der Zunahme des Molekulargewichtes und ist für Säuren von gleicher Anzahl C-Atome im Moleküle gröfser bei den primären als bei sekundären und tertiären Säuren. Der Zustand des Ungesättigtseins vergröfsert die Geschwindigkeit.

Gesättigte Reihe:

	Geschwindigkeit	Grenze
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	44,36	67,38
Propionsäure, $C_3H_6O_2$	41,16	68,70
Normale Buttersäure, $C_4H_8O_2$.	33,25	69,52
„ Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$.	33,08	69,81
„ Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$.	30,86	70,87.

Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$:		
Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$ . .	43,00	70,83
Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ (aromatisch):		
Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$ . .	48,82	73,87
Phenylpropionsäure, $C_9H_{11}O_2$ . .	40,26	72,02.

II. *Sekundäre Säuren.* Sie nehmen in der Ätherifikation die Mitte ein zwischen den primären und tertiären Säuren.

Gesättigte Reihe:		
Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$ . . .	29,03	69,51
Methyläthylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$.	21,50	73,73.
Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$:		
Crotonsäure, $C_4H_6O_2$ . . .	12,12	72,12.
Reihe $C_nH_{2n-10}O_2$:		
Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$ . . .	11,55	74,61.

III. *Tertiäre Säuren.* Geringste und überhaupt sehr kleine Geschwindigkeit. Das Erreichen der Ätherifikationsgrenze erheischt langes Erhitzen.

Gesättigte Reihe:	Geschwindigkeit	Grenze
Trimethylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$ . .	8,28	72,65
Äthyldimethylessigsäure, $C_6H_{12}O_2$.	3,45	74,15
Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$:		
Äthylcrotonsäure, $C_6H_{10}O_2$ . .	2,97	69,29
Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$:		
Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$ . . .	7,96	74,72
Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ (aromatisch):		
Benzoësäure, $C_7H_6O_2$ . . .	8,62	72,56
Paratoluolsäure, $C_8H_8O_2$ . . .	6,64	76,52
Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$ . . .	6,24	75,91.

Beispiele der Isomeriebestimmung:

Vf. erhielt von D. P. PAWLOFF zwei bei der Oxydation des Diamylens entstandene Säuren. Beide gehörten der gesättigten Reihe an und entsprach eine der Formel $C_7H_{14}O_2$, die zweite der Formel $C_{10}H_{20}O_2$. Die Ätherifikationsgeschwindigkeit ergab sich zu:

	Geschwindigkeit
Heptylsäure	0,42
Decenylsäure	0,49.

Es erübrigt kein Zweifel, daſs beide Säuren tertiär sind.

Hydrosorbin- und Sorbinsäure. Beide Säuren finden sich in den obigen Tabellen vor. Die Sorbinsäure hat eine unbedeutende Geschwindigkeit (7,96), sie ist eine tertiäre Säure. Die Hydrosorbinsäure hingegen hat eine groſse Geschwindigkeit (43,0), sie gehört den primären Säuren an. Beide Säuren sind leicht ineinander überführbar. Die tertiäre Sorbinsäure giebt, mit Na-Amalgam behandelt, die primäre Hydrosorbinsäure, folglich addieren sich beide H-Atome zu einem C-Atom: der erste Fall paariger Addition des H zum C. Dies führt aber zur Annahme der Vorbedingung hierfür, daſs nämlich ein und dasselbe Atom C sowohl zwei- als vierwertig sein kann. [Vf. giebt der Hydrosorbinsäure die Formel $(C_3H_7)C.CH_2(COOH)$ im Gegensatze zu der Formel FITTIG's: $CH_3CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2(COOH)$].

IV. *Mehrbasische Säuren:*

	Geschwindigkeit	Grenze
Primäre Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$.	42,94	70,18
„ Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$.	50,21	73,91
Primär-sekund. Pyroweins., $C_5H_8O_4$	42,85	73,52
Tertiäre Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$.	0	?

Beispiele: Wiewohl die Zahl der untersuchten mehrbasischen Säuren nur sehr klein ist, versuchte Vf. doch unter Rücksichtnahme auf die Resultate der Ätherifikation einbasischer Säuren die Ätherifikationsmethode zur Bestimmung der Konstitution der Fumar-, Maleïn-, Kamphor- und Hydrophtalsäure zu benutzen (vergl. Z. rusk. chim. obsc. **13.** 521.) (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 562—80. Dez. [Okt.] 1881. St. Petersb. Univ.-Lab.).

Kleine Mitteilungen.

Konstitution der Thiocarbaminsäurederivate und die Nomenclatur der näheren Kohlensäurederivate, von BERNTHSEN. (Schluſs aus vorig. Nr.) Man hätte dann:

a. $CO{NH_2 \atop SH}$

	Frühere Bezeichnung:	Vorgeschlagene Bezeichnung:
$CO{NH_2 \atop SH}$	Oxysulfocarbaminsäure [1] Isomere Thiocarbaminsäure (Carbaminthiosäure)	Carbaminthiosäure
$CO{NH_2 \atop SC_2H_5}$	Monosulfurethan [2] Carbonylsulfäthylamin [3]	Thiourethan, Carbaminthio(säure)äthyl(äther)
$CO{NH_2 \atop SCH_3}$	—	Carbaminthio(säure)methyl(äther)
$CO{NHC_6H_5 \atop SC_2H_5}$	—	Phenylthiurethan

b. $CS{NH_2 \atop OH}$

	Frühere Bezeichnung:	Vorgeschlagene Bezeichnung:
$CS{NH_2 \atop OH}$	Thio-(Sulfo-)carbaminsäure [4]	Thiocarbaminsäure
$CS{NH_2 \atop OC_2H_5}$	Xanthogenamid Sulfurethan [5] Halbgeschw. Urethan [5]	Xanthogenamid — —
$CS{NH_2 \atop OR}$	Methylxanthogenamid [6] Halbgeschw. Butylurethan [7]	Thiocarbamin(säure){methyl / butyl}(äther)
$CS{NHC_6H_5 \atop OC_2H_5}$	Phenylsulfurethan [8] Halbgeschw. Äthylphenylurethan	Phenylxanthogenamid [Phenylthiocarbamin(säure)äthyl(äther)]
$CS{NHC_6H_5 \atop OCH_3}$	—	Phenylthiocarbamin(säure)methyl(äther)
	etc.	etc.

Da, wo die Konstitution der Derivate einer einfach geschwefelten Carbaminsäure, resp. eines einfach geschwefelten Urethans noch nicht bekannt ist, würde man, ähnlich wie bei den geschwefelten Kohlensäuren, den den Silben „Thio-“ folgenden Teil des Namens in Klammer setzen; unter „Thio(äthylcarbaminsäure)“ würde also eine Verbindung von der Formel: entweder $CO{NHC_2H_5 \atop SH}$ oder $CS{NHC_2H_5 \atop OH}$ zu verstehen sein.

9. *Imidocarbonsäuren.* Wie oben dargelegt, leitet sich der Liebermann'sche „Phenylsulfurethanäthyläther“ von einer Verbindung $C(NH){SH \atop OH}$ ab, die zwischen $C(NH){OH \atop OH}$ und $C(NH){SH \atop SH}$ in der Mitte steht und, wie ein Blick auf Zeile 5 der Zusammenstellung von Seite 141 zeigt, zweckmäſsig den Namen Imidothiocarbonsäure [9] erhält. Die Zusammenstellung (s. die folgende Seite) zeigt die Ableitung der Namen für die Derivate der drei Klassen von Verbindungen.

Die meisten in dieser Tabelle enthaltenen Verbindungen sind allerdings zur Zeit noch unbekannt. Allein diejenigen der 2. und 3. Vertikalreihe werden voraussichtlich bald in gröſserer Zahl bekannt werden, da ihre Existenz durch die Arbeit LIEBERMANN's (bezüglich Reihe 2) und Vf's. eigenen Beobachtungen (bezüglich Reihe 3 und 2) signalisiert ist. LIEBERMANN's Phenylsulfurethanäthyläther würde also nach Obigem heiſsen: Phenylimidothiocarbonäthyl; sein Phenylsulfurethanmethyläther: Phenylimidomethylthiocarbonäthyl, welche Namen allerdings nicht von

[1] Lehrb. von FITTIG; Jahresber. 1869. 627; 1873. 462. 774; 1876. 1308; Ann. Chem. **168.** 239; J. prakt. Chem. [2.] **7.** 474. [2] J. prakt. Chem. **10.** 28. CONRAD und SALOMON. [3] SALOMON, J. prakt. Chem. [2.] **7.** 256. [4] FITTIG's, RICHTER's, BEILSTEIN's Lehr-, resp. Handbücher. [5] Nach den vielen Derivaten. [6] SALOMON und MANITZ, Jahresb. FITTICA 1873. [7] MYLIUS, Ber. Ch. Ges. **5.** 972. [8] HOFMANN, Ber. Chem. Ges. **2.** 116; LIEBERM., Ann. Ch. **207.** 141.)

[9] **Mit absichtlicher Inkonsequenz sind diese gefälligeren Namen statt der ganz korrekten „Imidocarbonylthiosäure“ etc. gewählt, da dadurch doch kein Irrtum entstehen kann.**

$C(NH)^{OH}_{OH}$ Imidocarbonsäure	$C(NH)^{SH}_{OH}$ Imidothiocarbonsäure	$C(NH)^{SH}_{SH}$ Imidodithiocarbonsäure
$C(NC_2H_5)^{OH}_{OH}$ Äthylimidocarbonsäure	$C(NC_2H_5)^{SH}_{OH}$ Äthylimidothiocarbonsäure	$C(NC_2H_5)^{SH}_{SH}$ Äthylimidodithiocarbonsäure
$C(NC_2H_5)^{OCH_3}_{OH}$ Äthylimidomethylcarbonsäure	$C(NC_2H_5)^{SCH_3}_{OH}$ Äthylimidomethylthiocarbons.[1]	$C(NC_2H_5)^{SC_2H_5}_{SH}$ Äthylimidoäthyldithiocarbons.
	$C(NC_2H_5)^{SH}_{OCH_3}$ Äthylimidothiomethylcarbons.[1]	
$C(NH)^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Imidocarbon(säure)äthyl(äther)	$C(NH)^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Imidothiocarbon(säure)äthyl-(äther)	$C(NH)^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$ Imidodithiocarbon(säure)äthyl-(äther)

idealer Kürze, aber nach Prinzipien gebildet sind, welche die konsequente Bezeichnung aller in Aussicht stehenden Isomeren dieser Substanzen gestatten. Die aus dem Xanthogenamid-Benzylchlorid zu erwartende Base $C(NH)^{SC_7H_7}_{OC_2H_5}$ wird entsprechend als Imidobenzylthiocarbon(säure-)äthyl(äther), die Base aus Dithiourethan und Benzylchlorid, $C(NH)^{SC_7H_7}_{SC_2H_5}$, als Imidodithiocarbon(säure)benzyläthyl(äther) zu benennen sein.

Verbindungen der ersten Vertikalreihe sind bis jetzt unbekannt, und es läßt sich natürlich nicht entscheiden, ob sie dargestellt werden können; es ist aber immerhin wahrscheinlich, daß wenigstens die mehrfach substituierten Derivate von $C(NH)(OH)_2$ existenzfähig sind. Vf. hält es für möglich, daß man aus den Carbaminsäurederivaten durch Einwirkung von Jodäthyl etc. zu ihnen gelangen kann. Sie sind selbstverständlich den Carbaminsäuren isomer, wie ja die Imidothiocarbonsäure den beiden Thio(carbaminsäuren), die Imidothiocarbonsäure der Dithiocarbaminsäure isomer ist.

10. *Imidocarbaminsäuren.* Die Halogenalkylverbindungen des Thioharnstoffes sind von H. Klinger und dem Vf. als halogenwasserstoffsaure Salze von mit substituierten Thioharnstoffen isomeren Verbindungen erkannt worden. Außer der Base $C(NH)^{NH_2}_{SC_7H_7}$, welche frei dargestellt und analysiert werden konnte, wurden die Verbindungen $C(NH)^{NH_2}_{SC_2H_5}$ und $C(NH)^{NH_2}_{SCH_3}$ in wässeriger Lösung erhalten. Äußerst mannigfaltig erscheinen die durch Verbindung beliebiger alkylierter Thioharnstoffe und Alkylhalogene in Aussicht stehenden verwandten Verbindungen, worauf schon oben hingewiesen wurde. Analog der Imidothiocarbonsäure, $C(NH)^{OH}_{SH}$, wird die Muttersubstanz dieser Verbindungen, $C(NH)^{NH_2}_{SH}$, als |Imido|thiocarbaminsäure bezeichnet, so daß für die oben genannten Verbindungen die Namen Imidothiocarbaminsäure{benzyl, äthyl, methyl}äther oder abgekürzt Imidothiocarbaminbenzyl etc. resultieren. Entsprechend würde $C(NC_2H_5)^{NHC_7H_7}_{SC_2H_5}$, z. B. Äthylimidothiobenzylcarbamin(säure)äthyl(äther) heißen, aus welchem Beispiele das allgemeine Prinzip der Benennung ähnlicher Substanzen klar hervorgeht. Übrigens ist eine mit diesen Verbindungen verwandte Substanz, $C(NH)^{NHC_6H_5}_{SCH_2COOH}$, die „Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure", 1877 von Jäger schon dargestellt worden (J. prakt. Chem. 16. 17; Jahresb. Fittica 1857. 257). Sie würde nach obigem „Imidophenylcarbaminthioglykolsäure" heißen, und dieser Name würde die Beziehung zu Claesson's und Nencki's (Jahresber. Fittica 1877. 258; 1878. 264) Carbaminthioglykolsäure, $CO^{NH_2}_{SCH_2COOH}$, klar wiedergeben.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung $C(NH)^{NH_2}_{OH}$, die Imidocarbaminsäure, welche dem Harnstoffe isomer sein würde, ist bis jetzt weder für sich noch in Derivaten bekannt. Erinnert

[1] Zur Unterscheidung dieser zwei Isomeren dient wieder die Regel; man setze den Namen des mit dem Schwefel verbundenen Radikals (hier Methyl) dicht vor die Silbe „thio".

man sich daran, dafs alle seitherigen Versuche, in den Harnstoff durch Alkyljodide etc. Alkoholradikale einzuführen, vergebens gewesen sind, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs das Alkyljodid zunächst zur Bildung eines Imidocarbaminsäureäthers Veranlassung giebt, der vielleicht in den untersuchten Fällen wegen zu leichter Zersetzlichkeit nicht gefafst werden konnte, indes möglicherweise bei Anwendung von substituierten Harnstoffen sich isolieren läfst.

11. *Carbaminchlorid*, $\mathrm{CO}{}^{NH_2}_{Cl}$, und *Thiocarbaminchlorid*, $\mathrm{CS}{}^{NH_2}_{Cl}$. Verbindungen des Typus $\mathrm{CO}{}^{NH_2}_{Cl}$ sind bisher meist Harnstoffchloride genannt worden. Da sie indessen nicht Chloride des Harnstoffes sind, vielmehr zu den Carbaminsäuren, $\mathrm{CO}{}^{NH_2}_{OH}$, in derselben Beziehung stehen wie allgemein das Chlorid einer Säure zur letzteren selbst, so sollte man ihnen die diese Beziehung ausdrückende Bezeichnung „Carbamin(säure)chloride“ nicht versagen. Die in den Aminrest eintretenden Radikale sind vor den Stamm zu setzen, also z. B. $\mathrm{CO}{}^{N(CH_3)_2}_{Cl}$, Dimethylcarbaminchlorid. — Über den Vortrag entspann sich eine lebhafte, sehr erfreuliche Diskussion. Im Allgemeinen wurde die hohe Wichtigkeit einer einheitlichen Regelung der komplizierten Nomenclatur gewürdigt und das Prinzip, das den Vf. bei seinen Vorschlägen leitete (s. allgem. Regel 2), ols sehr empfehlenswert anerkannt. Im Speziellen gingen die Meinungen darüber auseinander, ob man die gebildeten Namen noch weiter auseinanderziehen solle, wodurch dieselben noch an Deutlichkeit, allerdings aber auch an Umständlichkeit zunehmen würden. Als Resultat der Besprechung dürfte wohl die folgende Tabelle gelten.

$\mathrm{CO}{}^{OH}_{OH}$ Kohlensäure	$\mathrm{CO}{}^{SH}_{OH}$ Carbonylmonothiosäure	$\mathrm{CO}{}^{SH}_{SH}$ Carbonyldithiosäure
$\mathrm{CS}{}^{OH}_{OH}$ Thiocarbonsäure	$\mathrm{CS}{}^{SH}_{OH}$ Thiocarbonmonothiosäure	$\mathrm{CS}{}^{SH}_{SH}$ Trithiocarbons. od. Thiocarbondithios.
$\mathrm{CO}{}^{NH_2}_{OH}$ Carbaminsäure	$\mathrm{CO}{}^{NH_2}_{SH}$ Carbaminthiosäure	
$\mathrm{CS}{}^{NH_2}_{OH}$ Thiocarbaminsäure	$\mathrm{CS}{}^{NH_2}_{SH}$ Thiocarbaminthiosäure	
$\mathrm{C(NH)}{}^{OH}_{OH}$ Imido|carbonsäure	$\mathrm{C(NH)}{}^{SH}_{OH}$ Imido|carbonmonothiosäure	$\mathrm{C(NH)}{}^{SH}_{SH}$ Imido|carbondithiosäure
$\mathrm{C(NH)}{}^{NH_2}_{OH}$ Imido|carbaminsäure	$\mathrm{C(NH)}{}^{NH_2}_{SH}$ Imido|carbaminthiosäure	
$\mathrm{CO}{}^{NH_2}_{Cl}$ Carbaminchlorid	$\mathrm{CS}{}^{NH_2}_{Cl}$ Thiocarbaminchlorid	

(Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Salzburg 1881. 53—59; Lieb. Ann. **211**. 85—100.)

Inhalt: Bernthsen, Konstitution der Thiocarbaminsäurederivate und Nomenclatur der Kohlensäurederivate 158. — Biel, J., Spec. Gew. der wässerigen Bromwasserstoffs. 147. — Brauner, P., Chemie der seltenen Erdmetalle 150. — Clarke, F. W., und D. Stearn, Chromquecksilberverbb. 152. — Clarke, F. W., und M. E. Owens, Neue Platinverbb. 153. — Cross, C. F., u. A. Higgin, Einw. von Chromoxyd auf Schwefels. 152. — Dewar, u. A. Scott, Atomgew. d. Mangans 153. — Ebell, P., Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel etc. 149. — Hartley, W. N., Geschichte der Cerverbb. 151. — Jörgensen, S. M., Chemie der Chromammoniakverbb. 152. — v. Lorenz, N., Einw. von metall. Blei auf wässer. Bleinitratlösungen 154. — Mendelejeff, D., Natur der Überschwefels. 145. — Menschutkin, N., Isomeriebestimm. der Alkohole u. Säuren 154. — Mills, E. J., u. G. Donald, Einw. von Oxyden auf Salze 145. — Morley, E. W., Ursache der Veränderung des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre 145. — Orlowsky, A., Verwandtschaft von Schwefel u. Selen zu Metallen 145. — Phipson, T. L., Aktinium 152. — Pillitz, W., Silberoxydul 154. — Preis, K., u. R. Horák, Einw. v. Salzs. auf Schwefels. 148. — Roberts, W. Ch., u. J. Wrightson, Spez. Gew. einiger Metalle in flüss. Zustande 149. — Salzer, Th., Unterphosphors. 148. — Schützenberger, P., Verh. d. Calciumcarbonates in d. Wärme 150. — Setterberg, K., Darst. v. Rubidium u. Cäsium u. ihrer Verbb. 149. — Sloane, B. E., Absorpt. von Chlor durch Arsenchlorid 148. — Spring, W., Spez. Gew. des Schwefels 146; Ausdehn. des Schwefels, Selens u. Tellurs 146. — Stolba, F., Zinkhalt. Ammoniak 148; Reindarstell. von Lithiumcarbonat 150. — Veley, V. H., Höhere Oxyde des Mangans u. deren Hydrate 153. — Wilm, Th., Gewinn. d. Palladiums 153; Gew. u. Reinigung des Palladiums 153. — Wroblewsky, S., Verb. der Kohlensäure mit Wasser 148. — Zorn, Untersalpetrige Säure 148.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 11. **Chemisches Central-Blatt.** 15. März 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

A. Bartoli und **G. Papasogli**, *Synthese neuer organischer Verbindungen durch Elektrolyse.* In einer früheren vorläufigen Mitteilung (**81.** 327) hatten die Vff. bekannt gemacht, daſs Kohle, und besonders Retortenkohle, in destilliertem Wasser als positive Elektrode unter dem Einflusse eines elektrischen Stromes verzehrt werde und auſser Kohlensäure und Kohlenoxyd Produkte der Benzocarbonreihe liefere, nämlich Mellithsäure, Hydromellithsäure u. a. Diese Produkte waren unabhängig von der Gegenwart des Wasserstoffes, der die Kohle stets begleitet; denn nachdem die reinste Kohle hergestellt war, indem man mehrere Tage einen Strom von Chlor über dünne Cylinder von Retortenkohle bei Rotglut streichen lieſs, entstanden gleichwohl Mellithsäure und ihre verschiedenen Derivate, obschon die Analyse von 10 g der so gereinigten Kohle nicht die geringste Spur von Wasserstoff ergab.

Bei weiterem Verfolgen der Untersuchung der Produkte, welche die Kohle in verschiedenen Elektrolyten entstehen läſst, konnte festgestellt werden, daſs die Produkte der Benzocarbonreihe sich in gröſseren Mengen nur in alkalischen Elektrolyten bilden; in sauren Elektrolyten findet man hingegen kaum geringe Mengen solcher Produkte. Bei diesen Versuchen nahmen die alkalischen Elektrolyte unter dem Einflusse der Elektroden aus Gas- oder Holzkohle eine intensiv schwarze Färbung an, während in sauren Elektrolyten die Flüssigkeit zuerst gleichfalls schwarz erschien, aber durch einfache Filtration farblos oder kaum gefärbt wurde. Endlich hatte sich sowohl in den sauren wie in den alkalischen Flüssigkeiten ein schwarzer Niederschlag von zerfallener Kohle gebildet; dieser war in ersterer eine reichliche Menge einer schwarzen Substanz beigemengt, welche sich von der Kohle sehr wesentlich unterschied, während in den alkalischen Elektrolyten diese Substanz nur in geringer Menge zugegen war oder ganz fehlte.

Die schwarze Substanz, welche im Niederschlage der Kohle beigemischt war, wurde näher untersucht, ihre physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen festgestellt, und unter diesen als hervorragendste die erkannt, daſs sie mit groſser Leichtigkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Sauerstoff verbindet, um Mellithsäure und ihre Derivate zu bilden; diese Eigenschaft unterscheidet sie wesentlich von den Ulminsubstanzen, mit denen sie bei oberflächlicher Betrachtung verwechselt werden könnte. Ihre wässerige Lösung (sie löst sich nämlich, wenn auch in geringer Menge, in reinem, kaltem Wasser), wird an der Luft sauer, und in kurzer Zeit findet man in ihr die angegebenen Säuren. Mit einer konzentrierten Lösung von unterchlorigsaurem Alkali ist die Reaktion eine sehr heftige; unter starker Wärmeentwickelung entweicht Kohlensäure und entstehen merkliche Mengen von Mellithsäure und andere Benzocarbonsäuren, welche in gleicher Weise angetroffen werden in dem durch Kohleelektroden elektrolysirten Wasser.

Die Trennung dieser Säuren und die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen soll ausführlich in der den Gegenstand darstellenden Abhandlung erfolgen.

Die schwarze Substanz erwies sich bei der Analyse zusammengesetzt aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; ihre Formel kann aber erst aufgestellt werden, wenn die

Eigenschaften derselben noch näher untersucht sein werden. Als Bezeichnung für dieselbe wählten die Vff. den Namen „Mellogen" oder „Mellithogen", weil sie die Mellithsäure erzeugt.

„Nachdem die hauptsächlichsten Eigenschaften des Mellogens erkannt sind, begreift man, warum in den alkalischen Elektrolyten sich bedeutende Mengen von Benzocarbonsäuren und wenig Mellogen befinden, während in den sauren Elektrolyten letzteres reichlich vorhanden ist, erstere fast ganz fehlen. Da nämlich das Mellogen in den alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, so kommt der Sauerstoff, der sich am positiven Pol entwickelt, in direkten Kontakt mit dem freien Mellogen, er greift dasselbe an und oxydiert es, während in den sauren Elektrolyten die Wirkung des Sauerstoffes gering oder gar nicht vorhanden ist, da das Mellogen unlöslich bleibt und der gröfste Teil desselben sich am Boden des Voltameters absetzt.

Aufser den Körpern, die frei oder schwebend in den verschiedenen Elektrolyten sich finden, haben die Vff. noch die gasförmigen Produkte untersucht, die sich bei der elektrolytischen Reaktion entwickeln. Am negativen Pol hat sich in allen untersuchten Fällen, auch wenn die Elektrode aus Kohle bestand, Wasserstoff entwickelt; am positiven Pol entwickelte sich ein Gemisch von Kohlensäure, Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff, und die Qualität und Menge des entwickelten Gases hängt ab von der Beschaffenheit des Elektrolyten, von der Intensität des Stromes und von der Gröfse der Oberfläche der Kohleelektrode.

Indem Vff. den einfachsten Fall, das Wasser, studierten, haben sie somit festgestellt, dafs die Entwickelung des Gases am positiven Pol mit der Zunahme der Intensität des Stromes zunimmt. Hatten die Vff. nämlich in denselben Kreis des Voltameters mit Kohleelektroden ein normales Voltameter mit Platindrähten als Elektroden eingeschaltet, so fanden sie: 1. dafs das Volum des in jenem entwickelten Wasserstoffes stets ziemlich gleich ist dem Volum des an der Kohleelektrode im anderen Voltameter entwickelten Wasserstoffes; 2. dafs bei gleicher Oberfläche der positiven Kohle, wenn der Strom schwach ist, die Gasentwickelung an der positiven Elektrode, bezogen auf ein Liter Wasserstoff im normalen Voltameter, sehr klein ist; 3. dafs mit zunehmender, absoluter Intensität des Stromes die Gasentwickelung am positiven Pol für jedes Liter Wasserstoff wächst. Hieraus folgt, dafs, wenn die Oberfläche der Kohle dieselbe bleibt, die Menge der Benzocarbonprodukte, die man bei diesen Reaktionen erhält, abnimmt mit zunehmender Intensität des Stromes.

Die Elektrolyte, welche die bisher erwähnten Resultate ergeben hatten, waren Lösungen fixer Alkalien, ihrer Carbonate und Dicarbonate; bei diesen bildeten sich reichliche Mengen der Produkte. Wurden Lösungen der Mineralsäuren angewendet, wie Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, so erzeugten sie viel Mellogen, aber wenig Mellithprodukte, Lösungen der organischen Essig- und Ameisensäure erlitten keine Modifikationen, und man fand in ihnen, wie bei den Mineralsäuren, neben zerfallener Kohle am Boden des Voltameters Mellogen. Die Oxalsäure hingegen, als Elektrolyt benutzt, verschwand, indem sie sich vollständig in Kohlensäure umwandelte, neben der Bildung von Mellogen.

Weitere Versuche wurden angestellt mit Äthylalkohol, Glycerin und Phenol. Der Alkohol wurde wegen seines schlechten Leitungsvermögens schwach alkalisch gemacht; es entwickelte sich am positiven Kohlepol wenig Gas, aber viel Wasserstoff am negativen Pol; bei Beendigung des Versuches war die Flüssigkeit dunkel, doch hatte sich wenig Kohle gelöst und der Bodensatz war sehr gering; der Alkohol selbst hatte sich kaum in Aldehyd und seine Polymere verwandelt neben etwas Essigsäure. Das verdünnte Glycerin, schwach alkalisch gemacht, hatte die Kohle stark angegriffen, und es setzte sich reichlich Kohle und Mellogen ab; nach Beendigung des Versuches wurde in der Flüssigkeit Akroleïn, Akrylsäure und eine geringe Menge einer anderen, die Fehling'sche Lösung reduzierenden Säure gefunden. War das Glycerin schwach sauer gemacht, so gab es dieselben Produkte in geringer Quantität, aber die Ablagerung der Kohle war bedeutender und ebenso die Menge des ihr beigemengten Mellogens.

Während diese beiden Elektrolyte sich nur wenig veränderten, war dies beim Phenol anders. Die Lösung nahm in kurzer Zeit eine dunkle Färbung an und wurde bald schwarz. Am negativen Platinpol entwickelte sich viel Wasserstoff, während am positiven Kohlepol kaum eine Gasentwickelung bemerkt wurde. Beim Ende des Versuches hatte die Flüssigkeit kaum noch den Geruch von Phenol, am Boden hatte sich reichlich ein schwarzer Bodensatz abgelagert und die positive Elektrode war stark angegriffen. In der Flüssigkeit hatte sich aus dem in geringem Überschusse zugesetzten Kalihydrat Kalicarbonat gebildet, und aufserdem fanden sich noch weiter zu untersuchende Substanzen in ihr, welche zu den Glykosiden gehören, neben denen noch eine weitere krystallinische Substanz sich vorfand, welche Verbindungen in der ausführlichen Abhandlung weiter beschrieben und analysiert werden sollen.

Nach Beendigung dieser chemischen Untersuchungen wollen die Vff. diese Phänomene noch in Betreff ihres thermischen Verhaltens studieren, dann sollen die Untersuchungen auf basische Verbindungen ausgedehnt werden, die Stickstoff enthalten, und auf deren Salze unter Anwendung von Kohleelektroden, und endlich sollen die Elektrolysen des Wassers und der verschiedenen untersuchten Verbindungen wiederholt werden unter Verwendung anderer Elektroden, namentlich aus Zinn und Silicium. (Il nuovo Cimento [3.] **10.** 204; Naturf. **15.** 51—53. 11. Febr.)

Markownikoff, *Sulfosäuren im kaukasischen Petroleum.* Bei der mit V. OGLOBIN fortgesetzten Untersuchung der kaukasischen Naphta erhielt Vf. aus verschiedenen, zwischen 180 und 280° siedenden Fraktionen der Kohlenwasserstoffe eine Reihe von Sulfosäuren. In der Mehrzahl der Fälle sind es Monosulfosäuren; man begegnet aber auch Disulfosäuren der Kohlenwasserstoffe der Reihen

$$C_nH_{2n-2},\ C_nH_{2n-4},\ C_nH_{2n-6},\ C_nH_{2n-10} \text{ und } C_nH_{2n-12}.$$

An 13 bis 20 p. c. des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes bestehen aus solchen Körpern, der Rest aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 560. Dez. [12.* Nov.] 1881.)

C. Friedel und **J. M. Crafts,** *Zersetzende Wirkung des Chloraluminiums auf Kohlenwasserstoffe.* Die Mitteilung von GUSTAVSON (**81.** 353) über den Zerfall der Kohlenwasserstoffe veranlaſst die Vf. zu der Bemerkung, daſs sie schon vor langer Zeit diese Reaktion angekündigt haben. Sie beschäftigen sich jetzt mit der Umwandlung, welche gewisse Kohlenwasserstoffe unter Einwirkung von Chloraluminium erleiden. Das Naphtalin giebt Benzol und Hydrüre des Naphtalins. Das Hexamethylbenzol geht in Durol und andere niedere Methylbenzole über. Das Triphenylmethan giebt Diphenylmethan. (Bull Par. **37.** 49. 20. Jan. [20. Dez. 1881.] Paris, Soc. Chim.)

Kutscheroff, Über *Vinylbromid.* Das Vinylbromid (Monobromäthylen) unterscheidet sich seinen chemischen Eigenschaften nach scharf von den Monohaloidsubstitutionsprodukten des Äthans. Es zeigt eine gröſsere Fähigkeit zu Umsetzungen, bei denen sich ein Zerfall der Vinylgruppe (C_2H_3) vollzieht, und eine gröſsere Beständigkeit gegen Einwirkung von Ammoniak, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Es deutet dies auf eine eigentümliche Stellung des Haloidelementes darin. Wenn aber das Vinylbromid kein Bromanhydrid des Vinylalkohols ist, so genügt dies noch nicht seine Unfähigkeit zu Reaktionen des doppelten Austausches überhaupt zu behaupten. Solche Reaktionen sind möglich, aber sie müssen sich entweder schwerer abspielen, oder, wenn leicht, so doch nur unter bestimmten, so zu sagen spezifischen Bedingungen und als Endprodukt steht dann nicht ein Alkohol der Formel C_2H_3OH zu erwarten, sondern damit isomere Körper. Dahin gehört die von SAYTZEFF und GLINSKY (Zeitschrift für Chemie 1867. 675) beobachtete Bildung von Aldehyd bei Einwirkung von essigsaurem Quecksilberoxyd. Die Natur des Bromäthylens, resp. seine Fähigkeit zu Umsetzungen, wobei sein Molekül keine tiefe Umwandlung erleidet, zu untersuchen, wie auch dessen genetischen Zusammenhang mit dem Aldehyd zu erforschen, unternahm Vf. eine Reihe von Versuchen. Es wurde die Einwirkung von Wasser, Bleioxyd, Kalium-, Blei- und Silberacetat, Silberoxalat, Chrom- und Übermangansäure studiert. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 40 Stunden auf 160° erhitzt, erleidet es nur eine geringe Umwandlung zu einer harzigen Masse. Letztere ist Br-reich, nur in Anilin löslich; Alkohol fällt aus der Lösung eine gelbe amorphe Substanz, dem polymeren Bromäthylen sehr ähnlich, in der Lösung bleibt etwas einer bromhaltigen gelben Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Beide Produkte widerstehen dem Einflusse von Laugen und Säuren, nur Salpetersäuse löst sie. Leider waren die Produkte zur Analyse ungeeignet; da aber ähnliche Körper schon beim bloſsen Erhitzen des Bromäthylens entstehen, dürfte das Wasser selbst keinen direkten Anteil an der Reaktion haben. Höchst wahrscheinlich spielt sich hier zunächst Abspaltung von BrH, dann eine Polymeriereaktion ab, wobei eine Reihe von Körpern der Formel $(C_2H_2)_n(HBr)_m$ entstehen ($m<n$; im Extreme $m=o$). Anders verläuft die Reaktion von H_2O mit PbO. Nach 30 Stunden hat die obere Schicht bedeutend abgenommen, in der Röhre herrschte groſser Druck, herrührend von Acetylen, als dem einzigen Reaktionsprodukte (auſser $PbBr_2$). Mit Alkohol und PbO giebt Bromäthylen der Hauptsache nach dieselben harzigen Produkte wie beim Erwärmen mit Wasser oder an und für sich allein. Mit wässeriger Lösung von Kalium- und Bleiacetat auf 160° angewärmt, verhält sich Bromäthylen so wie im vorigen Falle, mit feuchtem Silberacetat reagiert es nicht. Trocknes oxalsaures Silber wirkt bei 100° gar nicht ein, feucht zerfällt es nur in CO_2 und Ag; Bildung von Acetylen, Aldehyd, α-Essigsäure konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Verglichen mit der von GLINSKY beobachteten Einwirkung von Quecksilberacetat sind diese Miſserfolge höchst auffallend und nur durch eine Besonderheit der Wirkung des Hg-Salzes erklärlich. Mit Chromsäurelösung (1 : 25) durch 7 Tage auf

100° erhitzt, erlitt das Bromäthylen nur teilweise Zersetzung; unter Abscheidung von Cr_2O_3 bildeten sich ähnliche Produkte, wie schon früher mehrfach erwähnt, überdies CO_2 und wenig Oxalsäure. Mit Chrommischung entstand viel CO_2 nebst sehr wenig Essigsäure. Kaliumpermanganat mit H_2SO_4 veranlaſst in der Kälte starke CO_2-Entwickelung nebst Bildung von Ameisensäure. Bei keiner der Reaktionen ist eine Andeutung der Bildung von Aldehyd vorhanden. Bedenkt man, daſs obigen Versuchen zufolge Bromäthylen nur so reagiert, daſs es teilweise oder gänzlich HBr abspaltet, im ersteren Falle Condensationsprodukte, im letzteren Acetylen liefernd ($C_2H_3Br = C_2H_2 + HBr$), so erscheint die Auffassung gerechtfertigt, daſs auch bei der GLINSKY'schen Reaktion zunächst Acetylen entsteht. Nur seine Umwandlung in Aldehyd wäre noch zu erklären; sie wird, wie sich Vf. durch direkten Versuch überzeugte, durch das bei der Reaktion entstehende $HgBr_2$ vermittelt, das bei Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur Acetylen in Aldehyd umwandelt. Ähnlich ist ZEISEL's (**78.** 338) Reaktion von H_2SO_4 mit Bromäthylen zu deuten, als in zwei Phasen verlaufend:

$$C_2H_3Br = C_2H_2 + HBr$$
$$C_2H_2 + HOH = C_2H_4O$$

mit dem einzigen Unterschiede, daſs die Wirkungsweise der Schwefelsäure in diesem Falle leicht erklärlich ist, während sie bei $HgBr_2$ noch unaufgeklärt erscheint. Ein genetischer Zusammenhang mit Bromäthylen und Aldehyd besteht also nicht. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 533—542. Oktbr. [26. Mai] 1881. St. Petersburg; Chem. Lab. des forstwirtschaftl. Instit.)

A. Smirensky, Über *Diallyläthylcarbinol.* (J. prakt. Chem. **25.** 41—59; C.-Bl. 1882. 35.)

Fauconnier, Über *trockene Destillation des Mannits im Vakuum.* Hierbei erhielt Vf. einen in klinorhombischen Prismen krystallisierenden Körper von der Formel $C_6H_{10}O_4$, welcher bei 87° schmilzt und bei 155° unter einem Drucke von 3 mm siedet. Er ist isomer mit dem Mannit von BERTHELOT, von dem er sich aber dadurch unterscheidet, daſs er krystallinisch ist und bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser bindet. (Bull. Par. **36.** 642. 20. Dez. 1881. Paris, Soc. Chim.)

Lorin, *Einfluſs der Wärme und der Menge des Glycerins auf die Bildung von Ameisensäure aus Oxalsäure.* Bei dem ursprünglichen Verfahren zur Darstellung der Ameisensäure waren die Verhältnisse der Oxalsäure und des Glycerins gleich 1:4; später wurden dieselben in 3:1 abgeändert. Eine Untersuchung des Vorganges bei 108° unter Auffangung der Gase ergab für 1 Äq. Glycerin und 1 Äq. Oxalsäure, mehrmals zugesetzt, folgendes: Das Gewicht des eliminierten Wassers übersteigt das, welches der entstandenen Kohlensäure und dem Ätherifikationswasser entspricht; die erste Erscheinung ist demnach eine Deshydratation der Oxalsäure. Die Menge des Wassers wird zuletzt fast Null, ebenso wie die der Ameisensäure, obgleich die Kohlensäureentwickelung noch sehr beträchtlich ist. Schlieſslich ist das Gewicht des Wassers genau gleich dem Krystallisations- und Ätherifikationswasser, indem ungefähr 91 p. c. der Ameisensäure mit dem Glycerin verbunden bleiben. Diese Vorgänge wiederholen sich bei den nachfolgenden Zusätzen, ändern sich aber etwas. So deplaziert die Oxalsäure einen Teil der schon verbundenen Ameisensäure, neue Mengen Ameisensäure verbinden sich zum Teil mit dem Glycerin, zum Teil werden sie eliminiert, und die Gesamtmenge des Wassers entspricht der Ätherifikation und der Deshydratation. Nach dem dritten Zusatz ist die Sättigung des Glycerins fast vollständig. Nach dem vierten Zusatz ist das Äquivalent der Oxalsäure genau durch das Äquivalent der Ameisensäure und des Krystallisationswassers repräsentiert, ein Verhältnis, welches sich auch noch nach dem sechsten Zusatz erhalten findet; die fixierte Ameisensäure entspricht dann einem Sesquiformin oder einem Gemenge von Mono- und Diformin.

Da die Oxalsäure sich partiell deshydratisiert, so muſs man, wenn man alle Ameisensäure der Oxalsäure gewinnt, eine Säure von weniger als 56,1 p. c. erhalten, welche 4HO entspricht, und für die anderen Phasen eine reichere Säure: So zeigte nach Zusatz von 2 Äq. Oxalsäure zu einem Rückstand die dritte Ameisensäure einen Titer von 62 und die vierte von 61. Diese Bemerkung gilt, wie groſs auch die Zahl der Äquivalente der Oxalsäure sein mag; aber die Titer werden höher und können bis 80 gehen. Der Sinn dieser Resultate bleibt der gleiche, wenn man vorher Ameisensäure mit 4HO einführt.

Die hier beschriebenen Erscheinungen werden etwas verwickelter durch die Entstehung von etwa 1 p. c. Kohlenoxyd und durch die Hinwegführung einer kleinen Menge Oxalsäure.

Eine Modifikation der *industriellen Darstellung der Ameisensäure* ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

1. 10 Äq. Oxalsäure (1260 g) und 1 Äq. Glycerin (92 g) gaben 595 g Ameisensäure von 44,6, während ³/₄ der produzierten Säure gleich 59 waren; 10 Äq. (1260 g) zum Rückstand hinzugefügt gaben 667 g von 54,7 und ³/₄ von 61,3. 10 Äq. (1260 g) dem Rückstand

hinzugefügt gaben 656 g von 54, 75 und $^3/_4$ davon 63,4. Bei freiem Feuer und im Salzbade waren die Resultate etwas verschieden. Im letzten Falle war das erhaltene Diformin fast rein.

2. 24 Äq. Oxalsäure auf einmal zugemischt (3024 g) und 2 Äq. Glycerin (184 g) gaben über freiem Feuer 1941 g Säure von 54,8, während die letztere Säure 79,4 war.

3. 107 Äq. trockne Oxalsäure (9630 g) in mehreren Portionen zu 2 Äq. (184 g) Glycerin zugesetzt gaben im Ölbad 5090 g Säure von 92,3.

4. 146 Äq. (2000 g) Oxalsäure und 10 g Glycerin lieferten 1216 g von 47, mehr als $^3/_4$ davon von 66.

5. Endlich 368 Äq. Oxalsäure und 2 g Glycerin gaben 587 g von 40. Gegen die Mitte der Operation entsprach die Oxalsäure der Formel: $C_4H_2O_8 + 2,76HO$. Das Kohlenoxyd sank von 30 auf 17 p. c.; der Rückstand besafs einen Allylgeruch. Der mittlere Titer der Säure war 84. Man erhielt 70 p. c. der theoretischen Menge, also das Doppelte von dem, was die Oxalsäure ohne Glycerin giebt.

Zur Darstellung von krystallisierbarer Ameisensäure liefs man im Ölbade 630 g trockne Oxalsäure und 50 g gesättigtes Formin aufeinander einwirken: man erhielt 291 g von 98 p. c. Hierauf setzte man 595 g trockne Säure zu dem Rückstande und erhielt 272 g von 98,9 p. c. ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmafsregeln. Die Säure blähte sich auf und gewann das Aussehen einer schmelzenden Lava. Aus diesen beiden Produkten hat man einen grofsen Teil krystallisierbarer Säure extrahiert.

Nach diesen Versuchen müfste man annehmen, dafs die trockne Oxalsäure durch die Wärme allein konzentrierte Ameisensäure gab. In der That konnte der Vf. aus 1 g mehr als $^2/_3$ Äq. Ameisensäure, entsprechend der Formel $C_2H_2O_4 + 1,5HO$ erhalten. (C. r. **93**. 1143—45. [26.*] Dez. 1881.)

J. Riban, Über die *Zersetzung einiger metallischer Acetate* bei Gegenwart von Wasser. Die metallischen Acetate müfsten unter denselben Bedingungen wie die ameisensauren Salze (S. 49), wenn man blofs die Analogien der Formel in Erwägung zieht, unter Entwickelung von Kohlensäure und Sumpfgas zersetzt werden. Nun aber ist die Ameisensäure, wie BERTHELOT gezeigt hat, ein endothermischer Körper, die Essigsäure dagegen wird nach den Untersuchungen desselben Chemikers (Ann. du Bur. des Long. 1882) unter Entwickelung von Wärme aus Kohlensäure und Sumpfgas gebildet. Es folgt daraus, dafs die Essigsäure bei Gegenwart der Körper, welche die Essigsäure leicht zerspalten, verhältnismäfsig beständig sein wird. In der That wurden die Acetate im allgemeinen durch Wasser nur in Säure und Metalloxyd zerlegt; mitunter traten kleine Mengen Gas auf, welche durch weitergehende Wirkung der freigewordenen Componenten entstanden; niemals dagegen entwickelten sich Kohlenwasserstoffe. Man wendete 5-procentige Lösungen an und erhitzte dieselbe in Volumen von 10 ccm in geschlossenen, luftfreien Röhren auf 175°. Die Acetate des Mangans, Nickels, Kobalts, Eisens und Zinks waren schon nach 4 oder 5-stündigem Erhitzen zersetzt unter Abscheidung von weifsem Manganoxydul, rosa Kobaltoxydul, resp. grünem Nickeloxydul. Das Ferroacetat (dargestellt durch Mischen heifser äquivalenter Lösungen von Ferrosulfat und Bariumacetat bei Abschlufs der Luft) gab einen dunkelgefärbten Niederschlag von Eisenoxydul und 2—5 ccm Wasserstoff, je nach der Dauer der Erhitzung für 1 g Salz. Diese Gasentwickelung ist die Folge eines langsamen Überganges des Eisenoxyduls in Magneteisenoxyd auf Kosten des Wassers. Die Zersetzung des Salzes scheint indes bald durch die umgekehrte Wirkung limitiert zu werden, denn während nach 5-stündiger Erhitzung $^1/_7$ des Salzes zersetzt war, fand sich nach 72stündiger Erhitzung erst $^1/_5$ zersetzt. Das Zinkacetat zerfällt in amorphes wasserfreies Zinkoxyd und freie Säure. Das Salz scheint das am wenigsten beständige der Magnesiareihe zu sein.

Das Uranacetat, in zweiprocentiger Lösung, zerfällt nach 100stündigem Erhitzen in Essigsäure, in krystallisiertes Uranoxydhydrat von der Formel $U_2O_3,2H_2O$; die Krystalle bestehen aus sechsseitigen Prismen und hexagonalen Tafeln.

Das neutrale Bleiacetat erleidet nur eine geringe Zersetzung; das dreibasische Acetat dagegen giebt einen reichlichen weifsen Niederschlag von Bleioxyd.

Fünfprocentige Lösungen von Kupferacetat werden nach 70—100 Stunden Erhitzung entfärbt; als Hauptprodukt findet man Essigsäure, Kupferoxydul, Kohlensäure, deren Menge etwa derjenigen entspricht, welche man durch Verbrennung der Essigsäure auf Kosten des reduzierten Kupferoxyduls erhalten würde, und endlich Wasserstoff in einer Menge von etwa 2—5 p. c. der Kohlensäure je nach der Dauer der Erhitzung. Das Kupferoxydul bildet sehr glänzende Würfel und Würfeloktaëder. Seiner Bildung mufs die Verseifung des Acetates unter Bildung von Kupferoxyd vorausgegangen sein, welches dann oxydierend auf die Essigsäure einwirkt. In der That fand man, wenn man die Dauer der Erhitzung beschränkte, das Kupferoxydul gemischt mit mehr oder weniger grofsen Mengen von schwarzem Oxyd. Ändert man die Bedingungen dieses Versuches, indem man ein Gemenge von verdünnter Essigsäure und schwarzem Kupferoxyd herstellt und

dieses ebenso behandelt, so tritt dieselbe Reaktion ein und man findet nach einer gewissen Zeit das Kupferoxyd in schönen Krystallen von Kupferoxydul umgewandelt. Diese bilden vierseitige oder achtseitige Prismen mit pyramidalen Zuspitzungen. Der Vf. hat anfänglich geglaubt, daſs hierdurch ein Dimorphismus des Kupferoxyduls dargethan sei, allein durch genaue Messungen wurde gefunden, daſs die letztgenannten Krystalle eine Kombination eines Würfels, Oktaëders und Rhombendodekaëders sind, unter hervortretender Entwickelung gewisser Flächen, wodurch jene Deformationen bewirkt werden. Die Krystalle sind ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht. Läſst man die Einwirkung der Wärme längere Zeit andauern, so erhält man schlieſslich nur metallisches Kupfer in Form vierseitiger Prismen.

Quecksilberacetat zerfällt durch länger fortgesetztes Erhitzen in Essigsäure, Kohlensäure und Quecksilber; ebenso verhält sich das Silberacetat, doch ist dieses verhältnismäſsig weit beständiger, indem man selbst nach mehr als 50stündigem Erhitzen immer noch beträchtliche Mengen des Salzes unzersetzt findet. Das abgeschiedene Silber bildet Krystalle, gemengt mit fadenförmigem Silber. (C. r. **93.** 1140—43. [26.*] Dez. 1881.)

V. Juslin, *Normale α-Amidovaleriansäure.* Die Valeriansäure, welche als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung diente, wurde nach dem bekannten Verfahren dargestellt, indem man Propylmalonsäure auf 180° erhitzte, bis keine Kohlensäure mehr entwich, und darauf destillierte. Die zwischen 184° und 185° übergehende Fraktion ist die normale Valeriansäure. Man setzte derselben die nötige Menge Brom hinzu und erhitzte das Gemenge in geschlossenen Röhren auf 100°. Diese wurden alle vier Stunden geöffnet, um die gebildete Bromwasserstoffsäure entweichen zu lassen. Nach 12 Stunden war die Reaktion vollendet, und der Inhalt der Röhren hatte eine gelblichrothe Farbe angenommen. Man erhitzte dann die Masse gelinde, um die Bromwasserstoffsäure, die in der Lösung zurückgeblieben war, zu verjagen, und erhielt so die Monobromvaleriansäure. Der Vf. versuchte, dieselbe zu reinigen, indem er sie fraktionierte, allein sie zersetzte sich rasch in Kohlenwasserstoff und einen kohligen Rückstand. Dieselbe wurde deshalb in rohem Zustande mit überschüssigem, konzentriertem, wässerigem Ammoniak gemischt und 6 Stunden lang auf 130° erhitzt nach dem Verfahren von Clark und Fittig. Dann wurde das Produkt unter Zusatz von frischgefälltem Bleihydrat im Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden war; die Flüssigkeit wurde filtriert und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt; und nach abermaligem Filtrieren dampfte man die Lösung ein und erhielt eine krystallinische, hellgelbe Masse, welche man mit Alkohol und Äther wusch und endlich aus Alkohol krystallisieren lieſs. Die so erhaltene α-Amidovalerinsäure bildet farblose Nadeln, welche nach dem Trocknen weiſs erscheinen; aus ihrer wässerigen Lösung scheidet sie sich in langen, schönen, prismatischen Nadeln ab. Sie ist sehr löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und sublimiert, ohne zu schmelzen. (Bull. Par. **37.** 3—4. 5. Jan.)

Alex. Saytzeff, Über *das Produkt der Reduktion von Succinylchlorid und über die normale γ-Oxybuttersäure.* (J. prakt. Chem. **25.** 61—72; C.-Bl. 1882. 36.)

L. T. Thorne, Über *Dimethylmalon- und Dimethylbarbitursäure.* (J. Chem. Soc. **39.** 543—46; C.-Bl. 1882. 36.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer,** Über *Suberon.* (J. Chem. Soc. **39.** 539—42; C.-Bl. 1882. 37.)

A. Spiegel, Über *Suberon.* (Lieb. Ann. **211.** 117—20; C.-Bl. 1882. 37.)

W. F. Loebisch und **Arthur Looss,** Über *Natriumglycerat.* 1. *Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatrium-Glycerat.* Angeregt durch die Berthelot'sche Synthese der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kalilauge versuchten Geuther, Berthelot und Hagemann unter verschiedenen Bedingungen die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Natriumalkoholate der einatomigen Alkohole mit 1—5 Kohlenstoff im Molekül. Der eigentümliche Verlauf der Reaktion bei Anwendung der kohlenstoffreicheren Alkoholate lieſs es wünschenswert erscheinen, diese Reaktion auch auf das Metallalkoholat eines mehratomigen Alkohols auszudehnen. Hierzu wurde das Natriumglycerat gewählt wegen des geringen Kohlenstoffgehaltes des Glycerins und wegen der Haltbarkeit des Mononatriumglycerates bei 180° C. Als Produkte der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat bei einer Temperatur von 180° C. wurden erhalten: Propylenglykol in grösserer Menge, geringe Mengen von Methylalkohol, auſserdem an Säuren Kohlensäure, Ameisensäure und Normal-Buttersäure.

2. *Darstellung des Dinatriumglycerates.* Der von G. Puls unternommene Versuch, im Glycerin mehr als ein Atom Wasserstoff durch Natrium zu substituieren, scheiterte daran, daſs sich das Reaktionsgemisch unter Verpuffen entzündete. Es gelingt nach der vorliegenden Mitteilung diese Substitution, wenn man unter geeigneten Bedingungen eine gewogene Menge von krystallalkoholhaltigem Mononatriumglycerat mit der alkoholischen

Lösung der berechneten Menge von Natriumäthylat umsetzt. (Wien. Anz. 1881. 252—53. [1.*] Dez. Innsbruck; Monatsh. f. Chem. **2.** 782—95 und 842—44.)

Ch. Cloëz, Über die *abnorme Entwickelung gewisser Flächen an den Krystallen der Citronensäure.* (Bull. Par. **36.** 648—50. 1881.)

A. Klinkhardt, *Derivate und Zersetzungsprodukte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure.* Aus Schleimsäure bildet sich durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser (Erhitzen gleicher Teile Schleimsäure, konzentrierter Salzsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren auf 150°) Dehydroschleimsäure:

$$C_4H_4(OH)_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 3H_2O,$$

und die Dehydroschleimsäure zerlegt sich beim Erhitzen nach der Gleichung

$$C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = C_4H_3O,COOH + CO_2$$

glatt in Pyroschleimsäure und Kohlensäure. Die Schleimsäure, welche das Ausgangsmaterial bildete, wurde durch Erhitzen von 2 Teilen Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht mit 2 Teilen Wasser und 1 Teil Milchzucker erhalten. Bei der Umwandlung derselben in Dehydroschleimsäure bildete sich noch ein flüchtiger Körper: *Diphenylenoxyd,* $(C_6H_4)_2O$.

Von den Derivaten der Schleimsäure hat Vf. folgende dargestellt und analysiert: Dehydroschleimsäurechlorid, $C_4H_2O(COCl)_2$, durch Erhitzen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid und Dehydroschleimsäureamid, $C_4H_2O(CONH_2)_2$, durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des vorigen. Ferner wurde durch Einwirkung von Bromwasser auf Dehydroschleimsäure unter Entwickelung von Kohlensäure *Fumarsäure* erhalten, und durch Einwirkung von Salpetersäure *Nitropyroschleimsäure,* $C_4H_2(NO_2)O,COOH$, erhalten. Von letzterer stellte Vf. den Äthyläther, das Silber-, Calcium- und Bleisalz dar und verwandelte dieselbe durch Reduktion (Zinn und Salzsäure) unter Kohlensäureentwickelung in *Bernsteinsäure,* wobei Ammoniak austritt. (Amidopyroschleimsäure konnte nicht erhalten werden.)

Auffallend sind die analogen Beziehungen zwischen Schleimsäure, Dehydroschleimsäure, Pyroschleimsäure einer- und Citronensäure, Akonitsäure, Itakonsäure andererseits. Wie die Schleimsäure sich beim Erhitzen in Dehydroschleimsäure (s. o.) und Pyroschleimsäure zerlegt, so entsteht bei vorsichtiger trockener Destillation der Citronensäure erst Akonitsäure, dann Itakonsäure; und während Schleimsäure, mit Brom- oder Chlorwasserstoffsäure erhitzt, Dehydroschleimsäure giebt, so entsteht aus Citronensäure, durch Erwärmen mit denselben Säuren, Akonitsäure. Dehydroschleimsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyroschleimsäure, Akonitsäure durch denselben Prozeſs in Kohlensäure und Itakonsäure. Ferner nehmen Dehydroschleimsäure und Akonitsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam zwei Atome Wasserstoff auf.

In Gleichungen ausgedrückt, verlaufen die Prozesse wie folgt:

$$1.\ \underset{\text{Schleimsäure}}{C_4H_4(OH)_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}} - 3H_2O = \underset{\text{Dehydroschleimsäure.}}{C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_3H_4(OH)\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}} - H_2O = \underset{\text{Akonitsäure.}}{C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}$$

$$2.\ \underset{\text{Schleimsäure}}{C_4H_4(OH)_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}} + HCl = \underset{\text{Dehydroschleimsäure.}}{C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}} + 3H_2O + HCl$$

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_3H_4(OH)\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}} + HCl = \underset{\text{Akonitsäure.}}{C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}} + H_2O + HCl$$

$$3.\ \underset{\text{Dehydroschleimsäure}}{C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}} = \underset{\text{Pyroschleimsäure.}}{(C_4H_3O)COOH} + CO_2$$

$$C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} = C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + CO_2$$

Akonitsäure Itakonsäure.

$$4.\quad C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + H_2 = (C_4H_4O)\begin{cases}CCOH\\COOH\end{cases}$$

Dehydroschleimsäure Unbenannte Säure

$$C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + H_2 = C_3H_5\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Akonitsäure Tricarballylsäure.

Aus der Bildung von Bernsteinsäure darf man den Schluſs ziehen, daſs das Radikal der Pyroschleimsäure, C_4H_3O, und das Radikal der Bernsteinsäure Äthylen, $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$, in Beziehung zu einander stehen. Durch diese Folgerung wird die Ansicht unterstützt, daſs Furfuran (aus welchem die Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure dadurch hervorgehen, daſs 1, resp. 2 H durch COOH ersetzt werden) die Zusammensetzung $C_2H_2\begin{Bmatrix}CH\\CH\end{Bmatrix}O$ hat, eine Auffassung, für welche auch die Bildung der Fumarsäure aus Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure spricht.

Demnach ist dann:

Pyroschleimsäure, $C_2H_2\begin{Bmatrix}CH\\CCOOH\end{Bmatrix}O$,

Dehydroschleimsäure, $C_2H_2\begin{Bmatrix}CCOOH\\CCOOH\end{Bmatrix}O$.

Die zwei Wasserstoffatome mehr als Dehydroschleimsäure enthaltende Säure hat dann die Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{Bmatrix}CCOOH\\CCOOH\end{Bmatrix}O$. (Journ. prakt. Chem. **25**. 41—59. Ende Dez. [Nov.] 1881. Leipzig, Kolbe's Labor.)

W. H. Perkin, Über *Citracon- und Mesaconsäureäthylester und Maleïn- und Fumarsäure.* (J. Chem. Soc. **39**. 554—62; C.-Bl. 1882. 37. 51.)

J. de Girard, Über neue *Verbindungen der Aldehyde mit dem Phosphoniumjodid.* In weiterer Verfolgung der neuen Acetale, welche der Vf. im vergangenen Jahre erhalten hat, versuchte er die Einwirkung des Jodphosphoniums auf diese Körper in der Hoffnung, dadurch die folgende Gleichung zu realisieren:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\C<^{CO_3H_7}_{CO_3H_7}\\|\\H\end{matrix} + 2PH_4J = 2C_3H_7J + \begin{matrix}CH_3\\|\\C<^{PH_2}_{OH}\\|\\H\end{matrix} + PH_3 + H_2O.$$

Es wurden 5 g Propylacetal auf 10 g gut krystallisiertes Jodphosphonium zur Einwirkung gebracht. Hierbei entwickelte sich in der Kälte etwas Phosphorwasserstoff. Die Reaktion wurde bei 50° sehr lebhaft und die Gasentwickelung nahm beträchtlich zu. Zuletzt wurde auf 80° erhitzt, wobei alles Jodid verschwand und die Flüssigkeit sich in zwei farblose Schichten trennte. Die untere Schicht ist in Wasser unlöslich und destilliert bei 102°, sie besteht aus Propyljodid. Die Flüssigkeit der oberen Schicht ist nicht flüchtig, sie zersetzt sich, wenn man sie erhitzt, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff; sie ist in Wasser und Äther löslich. Durch freiwillige Verdunstung des Äthers erhielt der Vf. eine ölige Flüssigkeit, welche folgende Reaktionen zeigt: mit Salpetersäure scheidet sie in der Kälte Jod ab und in der Wärme tritt energische Oxydation ein. Salpetersaures Silber giebt in der wässerigen Lösung einen weiſsen Niederschlag. Durch Zusatz von Ammoniak und gelindes Erwärmen, erhält man einen Silberspiegel. Kali entwickelt mit der wässerigen Lösung beim Erwärmen Phosphorwasserstoff, welcher durch seinen Geruch und seine grüne Farbe kenntlich ist. Diese Flüssigkeit enthält demnach die Elemente des Aldehyds und Phosphoniumjodids.

Hierdurch wurde der Vf. veranlaſst, das Phosphoniumjodid auch direkt auf den Aldehyd einwirken zu lassen. Er wählte dazu den Valeraldehyd. Das Gemenge beider erhitzt sich ohne Gasentwickelung und geht bald in eine homogene Masse über, welche

unlöslich in Wasser, löslich in Äther ist und sich aus dieser Lösung in Form kleiner weifser Krystallblättchen wieder abscheidet. Diese Substanz zeigt nach dem Auswaschen und Trocknen das oben angegebene Verhalten: d. h. sie wird durch Salpetersäure in der Kälte unter Abscheidung von Jod zersetzt und beim Erwärmen dadurch lebhaft oxydiert; mit wässeriger Kalilösung giebt sie in der Wärme eine Entwickelung von Phosphorwasserstoff, und der dabei abgeschiedene Aldehyd schwimmt auf der alkalischen Lösung, welche Jodkalium enthält. Diese Verbindung wird nach 24 Stunden gelb und beim Erhitzen auf 75° wieder weifs, wobei sie 0,6 p. c. ihres Gewichts verliert. Sie schmilzt bei 119° zu einer durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche zu einer halbflüssigen Masse gesteht. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich in zwei Produkte, nämlich in eine farblose Flüssigkeit, welche an der Oberfläche schwimmt, Valeraldehyd, und eine syrupartige, rotgefärbte Flüssigkeit, welche alles Jod und allen Phosphorwasserstoff enthält. Die Analyse der weifsen Substanz ergab die Formel $(C_5H_{10}O)_4PH_4J$. Der Vf. hat sich bereits überzeugt, dafs auch der Propion-, Salicyl- und Benzoylaldehyd direkte Verbindungen mit dem Phosphoniumjodid eingeht, über welche er später berichten will. (C. r. **94**. 215—17. [30.*] Jan.)

B. Rizza, *Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral.* Läfst man 5 Teile Zinkmethyl auf 2 Teile Chloral einwirken, so entsteht nicht, wie theoretisch zu erwarten wäre, Pinakolinalkohol: $[C(CH_3)_3](CH_3)CH(OH)$, sondern Dimethylisopropylcarbinol: $(CH_3)_2[CH(CH_3)_2]C.OH$. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 558. Dez. [12.* Nov.] 1881.)

Th. Beilstein und **E. Wiegand**, *Bildung von Mesityloxyd und von Aldehyd.* Vff. teilen mit, dafs beim Kochen von Aceton mit Acetylchlorid Mesityloxyd entsteht. Beim Kochen von Äthylenbromid mit Silberoxyd und gröfserer Menge Wasser entsteht ausschliefslich Aldehyd und Essigsäure. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 560. Dez. [12. Nov.] 1881.]

J. H. Gladstone und **Alfred Tribe**, Über *Aluminiumalkoholate.* (J. Chem. Soc. **41**. 5—18; C. Bl. 52. 1882.)

Oechsner de Koninck, Über die *Bildung der Basen der Chinolinreihe* bei der Destillation des Cinchonins mit *Kali.* Bekanntlich entsteht bei der Destillation des Cinchonins mit Kali ein Gemenge von Pyridinbasen, welche zwischen 120 und 205° sieden, dann andere Basen, deren Typus das Chinolin ist, und welche bei 205—300° übergehen. Es fragt sich nun, welcher Art der Übergang aus der Reihe der Pyridinbasen zu der Reihe der Chinolinbasen ist. Zwischen dem Collidin *β*, welches Vf. beschrieben hat, und dessen Siedepunkt 196° ist, und dem Chinolin, welches über 230° siedet, müssen mehrere intermediäre Glieder existieren. In einer früheren Mitteilung hat Vf. über das *Parvolin* berichtet, indessen führen ihn neuere Untersuchungen zu der Ansicht, dafs er es mit einem Gemenge zu thun gehabt hat. Unterwirft man die Fraktion 205—230° zahlreichen Rektifikationen, so kann man ein genau zwischen 210 und 215° siedendes Produkt isolieren. Dieses enthält eine Base von eigentümlichem, an Chinolin erinnerndem Geruch, der indes weit milder ist. Im Zustande der Reinheit bildet die Base eine ölige, sehr klare Flüssigkeit, welche sich im Licht wenig färbt; sie ist wenig hygroskopisch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den Hydrosäuren. Ihre Dichte ist gleich 1,06 bei 0°, und die Zusammensetzung ist die eines *Tetrahydrochinolins* $C_9H_{11}N$.

Das Chlorhydrat $C_9H_{11}N,HCl$ bildet feine, glänzende, radial gruppierte Krystallnadeln, welche zerfliefslich und in Wasser sehr leicht löslich sind. Seine im Wasserbade konzentrierte wässerige Lösung wurde noch heifs mit einem geringen Überschufs von Platinchlorid versetzt und im Vakuum eingedampft; man erhielt feine Blättchen eines blafsorangegelben Salzes von der Formel $PtCl_2(C_9H_{11}NCl)_2$. Das Chloroplatinat $PtCl_4(C_9H_{11}N,HCl)_2$ wurde erhalten, indem man eine konzentrierte Lösung des Chlorhydrates der Base mit einer verdünnten Lösung von Platinchlorid versetzte, worauf sich alsbald ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag von obiger Zusammensetzung abschied. Wendet man eine verdünnte Lösung des Chlorhydrates an, so entsteht nicht sofort ein Niederschlag, nach einiger Zeit aber scheiden sich feine, schön orangerote Nadeln von der gleichen Zusammensetzung ab. Dieses Salz ist sehr leicht veränderlich und unterscheidet sich hierdurch von den Chloroplatinaten der Pyridinbasen und des Chinolins, denn jene werden erst nach sehr lange fortgesetztem Kochen mit Wasser verändert, und das letztere läfst sich mehrmals umkrystallisieren, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Das Chloroplatinat und Chloroplatinit der neuen Base unterscheiden sich davon; denn beim Erhitzen schmelzen sie zunächst, ohne sich zu zersetzen, dann aber entwickelt sich der eigentümliche Geruch der Base, während das Chloroplatinat des Chinolins sich beim Erwärmen zuerst aufbläht und verkohlt, ohne zu schmelzen.

Goldchlorid und Eisenchlorid werden durch Tetrahydrochinolin gelöst, und zwar ebenso durch das aus Cinchonin dargestellte, als auch durch das synthetische. Beide Basen aber differieren durch ihren Siedepunkt; letztere siedet bei 244°.

Fraktion 220—222°. Diese war sehr unbedeutend. Sie wurde mit Salzsäure und

Platinchlorid behandelt und gab einen krystallinischen, hellgelben Niederschlag von der Formel $PtCl_4(C_9H_9N,HCl)_2$, welcher dem Chloroplatinat eines *Dihydrochinolins* entspricht; diese Base könnte ein Zersetzungsprodukt der vorigen sein; indes hält es Vf. in Anbetracht der geringen, ihm zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Menge für möglich, daſs nur ein Gemenge von Tetrahydrochinolin und Chinolin vorlag.

Fraktion 226—231°. Dieselbe ist viel bedeutender als die vorige, sie enthält eine stark und unangenehm riechende Base, welche in ihr Platinsalz verwandelt wurde. Letzteres bildet ein isabellfarbiges, amorphes Pulver, welches sich beim Erhitzen aufbläht und dann verkohlt, ohne zu schmelzen, und in seiner Zusammensetzung der Formel $PtCl_4(C_9H_7N,HCl)_2$ entspricht.

Bei den Rektifikationen der über 220° siedenden Fraktionen bewahrte das Thermometer zwischen 228 und 230° eine gewisse Konstanz. Dieser Umstand, sowie der etwas zu hohe Wassergehalt des letztgenannten Platinsalzes macht es wahrscheinlich, daſs die in der Fraktion 226—231° enthaltene Base mit einem gewissen Anteil der vorigen gemengt war, wodurch eine geringe Erniedrigung des Siedepunktes bewirkt wurde. Übrigens wurde durch weitere Rektifikationen beobachtet, daſs sich dadurch der Siedepunkt auf 232° erhöhte. Zu demselben Resultat kam Vf., indem er Chinolin destillierte, welches von Brucin derivierte. Wie dem auch sein mag, so ist sicher, daſs in der untersuchten Fraktion eine Base vorhanden ist, welche die Zusammensetzung des Chinolins besitzt, und es ist äuſserst wahrscheinlich, daſs sich in dem rohen Chinolin zwei isomere Chinoline befinden. Dies stimmt auch mit den neueren Untersuchungen von Baeyer und von Skraup überein, welche die Synthese zweier Chinoline mit dem Siedepunkt 228°, resp. 232—233° ausgeführt haben.

Das Tetrahydrochinolin, eine Base mit 9 Atomen Kohlenstoff, ist demnach das intermediäre Produkt zwischen der Chinolin- und Pyridinreihe. (C. r. **94.** 87—90. [9.*] Jan.)

Th. Pfeiffer und **B. Tollens,** Über *Verbindungen von Kohlehydraten mit Alkalien.* (Lieb. Ann. **210.** 285—309; C.-Bl. 1881. 757.)

C. O'Sullivan, *α- und β-Amylan.** (J. chem. Soc. **41.** 24—32; C.-Bl. 1882. 53.)

E. J. Maumené, Über die *Inversion des Zuckers durch Kohlensäure.* (Bull. Par. **36.** 652—53. 20. Dez. 1881.)

N. Sokoloff, *Nitrierung von Milchzucker.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Milchzucker entsteht auſser dem bereits bekannten krystallinischen Ester auch noch ein gummiartiger. Ersterer ist Pentanitromilchzucker (N. gef. 12,18, 12,16, 12,4, 12,50, 12,33 p. c., ber. 12,34 p. c.), letzterer die Trinitroverbindung (N. gef. 8,5, 8,5, 8,67 p. c., ber. 8,8 p. c.), jener schmilzt zwischen 139—140°, beginnt sich bei 93° zu zersetzen und verpufft bei 156°; letzterer schmilzt zwischen 36—37°, zersetzt sich bei 90° und explodiert mit Knall etwas über 110°. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 516—517. Nov. [8. Okt.*] 1881.)

E. Meissl, Über *Maltose.* Das spezifische Drehungsvermögen berechnet sich aus den Versuchen des Vf. nach der Formel:

$$[\alpha]_D = 140{,}375 - 0{,}01837\, P - 0{,}095\, T,$$

wo P die in der Lösung enthaltenen Gewichtsprocente wasserfreier Maltose, und T die Temperatur bedeutet. Diese Formel gilt genau genommen nur für Lösungen, die von 5—35 p. c. der Maltose enthalten und bei einer Temperatur zwischen 15—35°; auſser diesen Grenzen bloſs unter der Voraussetzung, daſs die Änderung der spez. Drehung in demselben Verhältnisse fortschreitet. Setzt man unter diesem Vorbehalte $P = 100$, so erhält man für das spez. Drehungsvermögen der wasserfreien reinen Maltose:

$$A_D = 136{,}9 \text{ bei } 17{,}5°.$$

Die Maltose zeigt trotz der gegenteiligen Behauptungen Dubrunfaut's, sowie Musculus' und v. Mering's, die Erscheinung der Birotation, und zwar drehen frisch bereitete Lösungen bedeutend schwächer als längere Zeit gestandene oder zum Kochen erhitzte.

Zur Berechnung des Procentgehaltes P einer polarisierten Maltoselösung läſst sich die Gleichung:

$$P = \frac{A}{2B} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} - \frac{100\,\alpha}{B.\,l.\,d}}$$

anwenden, worin $A = 140{,}375 - 0{,}095\, T$, $B = 0{,}01837$ ist; l bedeutet die Länge in Decimetern und d die Dichte, bezogen auf Wasser von 4°. P gilt für wasserfreie Maltose.

Die Konzentration C, d. i. die Gramme wasserfreier aktiver Substanz, in 100 ccm

---

* Berichtigung: Seite 53, Zeile 22 v. u. u. fgd. ist statt Amylam durchweg Amylan zu lesen.

Lösung findet man bis auf ± 0,05 g genau, wenn man die bei 17,5° abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362 multipliziert.

Der Vf. knüpft hieran die Beschreibung von Versuchen über die Einwirkung von verdünnten Säuren. Er fand, dafs die Maltose der Wasseraufnahme unter diesen Umständen nur etwa einen fünfmal stärkeren Widerstand entgegensetzt als Rohrzucker. Die Überführung in Dextrose gelingt am besten bei dreistündigem Erhitzen mit 3 procent. Schwefelsäure. Hierbei wird nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_{12}H_{24}O_{12}$ sämtliche Maltose in Dextrose verwandelt. Wegen der nebenhergehenden Zerstörung der zuerst gebildeten Dextrose werden aber für 100 g krystallwasserhaltiger Maltose selbst unter den günstigsten Bedingungen blofs 98,6 g wasserfreier Dextrose in der invertierten Flüssigkeit gefunnden.

Chlor wirkt verhältnismäfsig schwächer auf Maltose, als auf Dextrose oder Sacharose; die hierbei entstehende Säure ist verschiedeu von Glykon- und von Glykolsäure. (Journ. pr. Chem. **25**. 114—130. Ende Jan. [Nov. 1881.] Wien. Lab. d. k. k. landw.-chem. V.-St.)

Aimé Girard, Über die *Hydrocellulose und ihre Derivate*. Ausführliche, durch mikroskopische Abbildungen erläuterte Abhandlung. (Ann. Chim. Phys. [5] **24**. 337—384. Nov. 1881; C.-Bl. 1876. 83; 1879. 531 u. 582.)

Oscar Döbner, *Beiträge zur Kenntnis der Benzoylverbindungen*. Unter diesem Titel giebt der Vf. eine Zusammenstellung verschiedener einzelner Untersuchungen, die er zum Teil allein, zum Teil mit anderen Chemikern während der letzten 5 Jahre ausgeführt und deren Ergebnisse bereits in den Ber. Chem. Ges. zu verschiedenen Zeiten veröffentlicht worden sind. Es galt, durch diese Untersuchungen die Frage zu entscheiden, ob die Substitution des Wasserstoffes im Benzolkerne durch Säureradikal, speziell durch das Benzoylradikal, ausschliefslich bei Kohlenwasserstoffen ausführbar ist, oder ob sie unter geeigneten Bedingungen auch bei den Hydroxyl-, Amido- und Carboxylderivaten derselben sich realisieren läfst. Als Hauptresultat hat sich ergeben, dafs letzteres der Fall ist und dafs hiermit jene Substitution einer gröfseren Verallgemeinerung fähig ist.

Es nehmen einige der dem Versuche unterworfenen Verbindungen, nämlich das Phenol, Brenzkatechin, das Anilin und die Benzoësäure unter den angewandten Bedingungen nur eine Benzoylgruppe auf, während andere, nämlich das Resorcin und Hydrochinon, die Substitution zweier Wasserstoffatome durch Benzoylgruppen gestatten. Alle im Laufe dieser Untersuchung durch Benzoylirung erzeugten Verbindungen können betrachtet werden als Derivate des Benzophenons, resp. eines Dibenzophenons. Es dürfte sich nicht ungeeignet erweisen, nach diesem Gesichtspunkte geordnet die beschriebenen Produkte hier zusammenzustellen.

I. *Abkömmlinge des Benzophenons*, $C_6H_5.CO.C_6H_5$.

		Schmelzp.
a. Hydroxylderivate:		
Benzophenol,	$C_6H_5CO.C_6H_4OH$	134°
Benzoresorcin,	$C_6H_5CO.C_6H_3{}^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}$	144°
Benzobrenzkatechin,	$C_6H_5CO.C_6H_3{}^{OH\ (1)}_{OH\ (2)}$	145°
b. Amidoderivat:		
Benzoanilin,	$C_6H_5CO.C_6H_4NH_2$	124°
c. Carboxylderivat:		
Benzoylbenzoësäure,	$C_6H_5CO.C_6H_4COOH$	160°.

II. *Abkömmlinge eines Dibenzophenons*, $\frac{C_6H_5CO}{C_6H_5CO}{>}C_6H_4$.

Dibenzoresorcin,	$\frac{C_6H_5CO}{C_6H_5CO}{>}C_6H_2{}^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}$	149°
Dibenzohydrochinon,	$\frac{C_6H_5CO}{C_6H_5CO}{>}C_6H_2{}^{OH\ (1)}_{OH\ (4)}$	207°.

Der Charakter der Phenole, sowie der Amido- und Carboxylderivate des Benzols wird durch den Eintritt der Benzoylgruppe in das Molekül im wesentlichen nicht verändert. Die benzoylierten Phenole tragen noch alle Kennzeichen eines Phenols an sich, das ben-

zoylierte Anilin ist mit den typischen Eigenschaften der aromatischen Basen ausgestattet, die Benzoylbenzoësäure besitzt die Charaktere einer organischen Säure. Die Substitution des Wasserstoffes im Kerne der Benzolderivate durch das Benzoylradikal ist demnach als vollkommen analog der seit lange bekannten Substitution durch die Halogene oder die Nitrogruppe an die Seite zu stellen, da sie in gleicher Allgemeinheit wie die letztere bei Benzolderivaten der verschiedensten chemischen Natur ausführbar ist, ohne deren Charaktere in durchgreifender Weise zu beeinflussen. Sehr prägnant tritt gerade bei dieser Reaktion die Funktion der Benzoylgruppe als Radikal hervor, da sie thatsächlich die Rolle eines Elementes, wie des Wasserstoffes oder des Chlors, übernimmt. Der Parallelismus in den Erscheinungen der Substitution durch die Benzoylgruppe einerseits, durch die Halogene oder die Nitrogruppe andererseits drängt sich in überzeugender Weise auch in einer anderen Beziehung auf. Bei der Einwirkung des Chlors sowohl wie der Salpetersäure auf Phenol wird bekanntlich vorzugsweise Parachlorphenol und Paranitrophenol gebildet, nebenbei tritt in geringer Menge die isomere Orthoverbindung auf, während die dritte isomere, die Metaverbindung, nicht beobachtet wird. Auch Anilin liefert bei Behandlung mit Chlor, sowie mit Salpetersäure hauptsächlich Parachloranilin und Paranitranilin neben der Orthoverbindung. Wenn dagegen Benzoësäure der direkten Einwirkung des Chlors und der Salpetersäure unterliegt, entsteht fast ausschliefslich die Metachlorbenzoësäure und Metanitrobenzoësäure. Ganz ähnlich verläuft die Einwirkung des Benzoylchlorids, indem nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit das Phenol in Parabenzophenol, das Anilin in Parabenzoanilin übergeht, während die Benzoësäure in Metabenzoylbenzoësäure sich umwandelt. Isomere Verbindungen wurden seither nicht beobachtet. (Lieb. Ann. **210**. 246—84. Ende Dez. [Aug.] 1881. Berlin.)

P. Schützenberger, *Einwirkung von Natrium auf Benzol.* Erhitzt man Benzol mit Natrium acht Tage lang auf 200°, so wird das Natrium schwammig. Beim Destillieren giebt die Flüssigkeit eine kleine Menge eines Produktes, welches bei einer höheren Temperatur siedet als das Benzol; es bleibt ein fester Kohlenwasserstoff zurück, welcher Diphenyl zu sein scheint, und zugleich erhält man eine braune Masse, welche 92,3 C, 4,3 H und 3,4 O enthält. (Bull. Par. **37**. 50. 20. Jan. [23. Dez. 1881.] Paris. Soc. Chim.)

E. H. Rennie, *Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* (J. Chem. Soc. **41**. 33; C.-Bl. 1882. 70.)

C. Böhmer, Beitrag zur *Kenntnis der Diazophenole.* Dafs die Diazoverbindungen ohne Zersetzung zu erleiden Substitutionsprodukte geben können, ist zuerst durch eine Beobachtung von R. Schmitt gezeigt worden, dem es gelang, mittels Chlorkalklösung aus dem p-Diazophenolchlorid ein Chlorsubstitutionsprodukt zu erhalten, welches v. Heiden näher beschrieben hat (1874). Vf. hat diesen Gegenstand weiter verfolgt und aus dem salzsauren und salpetersauren Diazophenol, aus dem bromwasserstoffsauren p-Diazophenol und aus dem schwefelsauren p-Diazophenol folgende Substitutionsprodukte erhalten: p-Diazodibromphenol, bromwasserstoffsaures p-Diazodibromphenol, bromwasserstoffsaures p-Diazodibromphenolplatinchlorid, o-Diazodibromphenol, bromwasserstoffsaures o-Diazodibromphenol, ferner p-diazodibromphenolsulfonsaures Natrium, sowie deren Barium- und Silbersalz. Dafs diese Verbindungen wirklich Diazoverbindungen sind, hat Vf. direkt bewiesen. (Journ. pr. Chem. **24**. 449—475. Dez. 1881. Dresden und Erlangen.)

E. H. Rennie, Über *Benzylphenol und seine Derivate.* (J. Chem. Soc. **41**. 33—38; C.-Bl. 1882. 70.)

Sigmund Levy und **Gustav Schultz**, Über *Chlor- und Bromderivate des Chinons.* Chlorhydrochinon $C_6H_3Cl(OH)_2$; Diacetylchlorhydrochinon $C_6H_3Cl(O.CO.CH_3)_2$; Dibenzoylchlorhydrochinon $C_6H_3Cl(O.CO.C_6H_5)_2$; Einwirkung von Cyanwasserstoff und Fluorwasserstoffsäure auf Chinon. Chlorchinon $C_6H_3ClO_2$; α-Dichlorhydrochinon $C_6H_2.(OH)^1.(OH)^4.Cl^2.Cl^5$. Diacetyl-α-Dichlorhydrochinon $C_6Cl_2H_2(O.CO.CH_3)_2$; Dibenzoyl-α-Dichlorhydrochinon $C_6H_2Cl_2(O.CO.C_6H_5)_2$; α-Dichlorchinon $C_6H_2.O^1—O^4.Cl^2.Cl^5$; Konstitution des α-Dichlorchinons. Trichlorhydrochinon $C_6HCl_3O_2$; Dibenzoyltrichlorhydrochinon $C_6HCl_3(O.CO.C_6H_5)_2$; Tetrachlorchinon aus Trichlorchinon. Tetrachlorhydrochinon; Dibenzoyltetrachlorhydrochinon $C_6Cl_4(O.CO.C_6H_5)_2$. Dibromchinon $C_6H_2Br_2O_2$; Chlorbromchinon $C_6H_2ClBrO_2$; Trichlorbromhydrochinon $C_6Cl_3Br(OH)_2$; Trichlorbromchinon $C_6Cl_3BrO_2$; Chlorbromanilsäure $C_6ClBrO_2.(OH_2)$. (Lieb. Ann. **210**. 133—164. Ende Dez. 1881.)

Hermann von Knapp und **Gustav Schultz**, Über die *Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf gechlorte Chinone.* (Lieb. Ann. **210**. 164—191; C.-Bl. 1881. 547.)

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, *Zur Chemie der Bastfasern.* In einer früheren Mitteilung (Chem. N. **42**. 77 und Journ. Chem. **38**. 666) haben die Vff. folgendes festgestellt: Die chemische Ähnlichkeit zwischen den Nichtcellulosebestandteilen der Fasern der Monocotyledonen und Dicotyledonen; die Auflösung der Jutefaser durch Chlor in Cellulose (im weiteren Sinne des Wortes) und das Chlorderivat eines aromatischen Körpers,

$n(C_{19}H_{18}Cl_4O_9)$, welcher aus allen Bastfasern, wie Flachs, Hanf, Manillahanf, Espartogras etc. erhalten werden konnte. Die Reaktion dieser Substanz führt zu der Annahme, daſs sie ein Derivat des Tetrachlorchinons sei. Jutefaser wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure in ein lösliches Kohlehydrat und eine unlösliche Verbindung des aromatischen Körpers mit der beständigeren Form der Cellulose verwandelt. Verdünnte Salpetersäure löst die Faser in Cellulose und ein Nitroderivat des aromatischen Körpers $n[C_{25}H_{31}(NO_2)O_{23}H_8]$. Pektinartige Körper wurden nicht gefunden. Aus diesen Thatsachen zogen die Vff. den Schluſs, daſs die Jutefaser aus Cellulose besteht, welche innig mit einem dem Chinon nahestehenden Körper verbunden ist, gewissermaſsen ein *Cellulid* nach dem Typus der Glykoside, indem der aromatische, mit der Cellulose verbundene Körper die Rolle des Zuckers spielt. Sie beobachteten ferner, daſs der gechlorte Körper durch Behandlung mit einer Lösung von Natriumsulfit eine prächtige purpurrote Färbung giebt; diese Reaktion wird zur Erkennung von Bastfasern verwertet. In der vorliegenden Arbeit geben die Vff. eine Fortsetzung dieser Untersuchungen. Für den aromatischen Körper der Jutefaser stellen sie die Formel $C_{19}H_{22}O_9$ auf. Die Ähnlichkeit dieser Formel mit Catechin, $C_{19}H_{18}O_8$, veranlaſste eine vergleichende Untersuchung des letzteren. Catechin und Catechugerbsäure gaben ein Chlorderivat, welches dem oben genannten sehr ähnelte und mit Natriumsulfit eine brillante Magentafärbung gab. Aus einer Juteprobe, welche feucht geworden war, konnte durch Wasser ein Stoff ausgezogen werden, welcher alle Eigenschaften des Tannins besaſs. Espartogras gab beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und viel Protocatechusäure. Die Ähnlichkeit dieser so gewonnenen Körper mit den adstringierenden Substanzen wurde auf das bestimmteste dargethan. Die Vff. geben dann Einzelheiten über die Brom- und Jodverbindungen, welche aus Espartoharz erhalten wurden. Weiter verbreiten sie sich über die Einwirkung der kaustischen Alkalien auf das Chlorderivat der Jutefaser, $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$, wodurch zwei Atome Chlor entfernt wurden wie beim Chloranil. Durch Einwirkung von Brom auf Jutefaser wurde eine Bromverbindung erhalten, ähnlich der aus Espartoharz. In bezug auf die Konstitution dieser Derivate sind die Vff. geneigt, anzunehmen, daſs ihr Molekül Chloranil als Zentrum enthält. Wird Chloranil mit Zucker gekocht, so bildet sich eine braune Substanz, welche sich gegen Alkali und Chlor genau so verhält, wie die aromatische Substanz aus den Bastfasern. Die Vff. erörtern dann die Relation der Cellulose- und der Nichtcellulosebestandteile der Bastfaser und die Beziehungen beider zum Leben der Pflanze. In dieser Beziehung haben sie die Physiologen und Chemiker Sachs, Sachsse etc. zu Gegnern, welche bewiesen haben, daſs sich Cellulose direkt aus Stärke, Zucker, Fett, Inulin etc. bildet und nicht das Produkt der Auflösung eines Proteïnmoleküles ist; diese Bildung der Cellulose ist mit einer Kohlensäureentwickelung verbunden und wird von Sachsse durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$n(C_{36}H_{60}O_{30} + 30O) = n(30CO_2 + 24H_2O + C_6H_{12}O_6).$$

Das Molekül $nC_6H_{12}O_6$ wird dann in Substanzen von der Formel $C_6H_{10}O_5$ umgewandelt. Die Bildung der Cellulose findet in der Regel in den chlorophyllfreien Pflanzenteilen statt, die Bildung der Stärke aber ist an die Gegenwart des Chlorophylls und die Entwickelung von Sauerstoff gebunden.

Die Lignifikation der Fasern, welche ursprünglich aus reiner Cellulose bestehen, geschieht nach Sachs durch eine Modifikation der Zellsubstanz (Cellulose) und nicht durch eine Infiltration von Substanzen aus dem Zellinhalte. Diese Umwandelung drückt Sachsse durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Cellulose}}{C_{24}H_{40}O_{20}} = 5H_2O + \underset{\text{Lignin}}{C_{18}H_{24}O_{16}} + C_6H_6O_5$$

aus. Sachsse nimmt an, daſs die Entstehung des Tannins auf dieses hoch oxydierte Molekül zurückzuführen ist. Die Vff. gehen von dieser Gleichung ab und nehmen an, daſs Körper, ähnlich wie die Metapektinsäure, $C_{18}H_{14}O_9$, gebildet werden. Derartige Körper wurden von Kolbe in der Leinfaser, und von anderen Autoren in der Jutefaser nahe bei den Wurzeln gefunden. Sachs hält das Tannin für ein Zersetzungsprodukt der Cellulose und sieht es für eine Art Exkret an, ähnlich dem Harnstoffe im tierischen Körper. Wenn nun die Cellulose und die Gerbstoffe die Endglieder einer Entwickelungsreihe sind, so wird es darauf ankommen, die Zwischenprodukte der Umwandelung aufzufinden. Die Vff. haben deshalb Jutefaser mit fünfprozentiger verdünnter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur behandelt. Aus dem Resultate dieser Versuche schlieſsen sie, daſs die Jutefaser zum gröſsten Teile nicht aus Cellulose, sondern aus einer Übergangsform zwischen dem ursprünglichen Kohlehydrate und seiner letzten Modifikation besteht. Diesem Zwischenprodukte geben die Vff. den Namen *Bastose*. Da es nach ihren Angaben verschiedene Cellulosen giebt, so nehmen sie auch verschiedene Formen der Bastose an.

Die aromatischen Derivate, welche von dieser Bastose derivieren, nennen sie *Bastine*. Sie führen dann weiter verschiedene Argumente auf, um zu beweisen, daſs die Umwandelung der Kohlehydrate in aromatische Körper möglich ist. So erhielt HOPPE-SEYLER durch Erhitzen von Stärke mit Wasser auf eine hohe Temperatur Protokatechin. Die Schieſsbaumwolle und die Nitrocellulose zerfallen spontan in Körper der Pektinreihe, und die Vff. erhielten durch Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Dextrin bei 70° eine schwarze Substanz, von der sie ein Chlorderivat darstellten, das in seinen Eigenschaften dem oben beschriebenen Chlorobastin ähnlich war. Mit der schwarzen Substanz bildete sich zugleich Essigsäure und Kohlensäure.

Die Vff. bringen im weiteren Verlaufe ihrer Arbeit noch einige vermischte Notizen. Die steinigen Konkretionen der Birnen können in Cellulose und Chlorobastin umgewandelt werden, welches mit Natriumsulfit die oben genannte Farbenreaktion giebt. Der Ursprung der Tannine, die Reaktionen der Jutesubstanz bei hohem Drucke, die Reduktion des Indigos durch Jute, die Reaktion von Leinöl mit Schwefelsäure und einige nachträgliche Beobachtungen über die Chlorobastine sind die Objekte kleinerer Mitteilungen.

Zum Schlusse geben die Vff. eine genetische Zusammenstellung ihrer Substanzen. Kohlensäureanhydrid und Wasser gehen bei Gegenwart von Licht, Protoplasma und Chlorophyll in Stärke über; Stärke und Sauerstoff liefern während des Wachstumes der Pflanzen Kohlensäure und Wasser, während Pektin und Cellulose gebildet werden; die Stärke geht durch Bastose in Bastin über. Die Bastose kann auf verschiedene Weise zersetzt werden: durch Chlor in Cellulose und Chlorobastin, durch verdünnte Schwefelsäure in Furfurol, Essigsäure etc. und Tannine (unlöslich), durch Abbau in Pektinsäure und Tannin (löslich), durch Salpetersäure in Cellulose und Nitrokörper. Bastin giebt durch Schmelzen mit KHO Phloroglucin und Protokatechusäure, und durch Chlorierung Carbonsäure und Chlorobastin. (Chem. N. **45**. 27. [19.] Jan., London, Chem. Soc.)

C. Friedel und **J. M. Crafts**, Über die *Darstellung des Triphenylmethans*. H. SCHWARZ hat im vor. Jahre (**81**. 634) in den Ber. Chem. Ges. eine „neue" Methode zur Darstellung des Triphenylmethans durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium beschrieben. Die Vff. erinnern daran, daſs unter den Reaktionen, welche sie mit Hilfe des Chloraluminiums realisiert haben, gerade diese eine der ersten ist (**77**. 550). Später haben E. und O. FISCHER dieselbe Reaktion studiert, und in ihrer Arbeit über das Triphenylmethan und das Rosanilin (**78**. 214) findet man eine detaillierte Beschreibung, in welcher namentlich die Bildung des Diphenylmethans als Nebenprodukt erwähnt wird (**81**. 691). Die Erklärung, welche die Genannten für die Bildung des letzteren geben, stützt sich auf die Reduktion eines Zwischenproduktes, $CHCl(C_6H_5)_2$, durch das Chloraluminium; diese Erklärung scheint indes den Vffn. nicht völligen Aufschluſs über alle Phasen der Reaktion zu geben. Um die Frage eingehend zu studieren, haben sie mehrere Kilogramm Triphenylmethan dargestellt, indem sie dabei das Verfahren mehrfach variierten. Auf Grund der Darstellungsversuche kommen sie zu folgenden Schlüssen:

Die besten Verhältnisse sind: 1000 g Benzol, 200 g Chloroform, 200 g Aluminiumchlorid; das letztere wird in Portionen von 4—5 g zugesetzt, um eine zu energische Reaktion zu verhüten. Am Ende erhitzt man bis zum Siedepunkte des Benzols zwei Stunden lang. Durch Auffangen der Salzsäure wurde konstatiert, daſs sich davon etwa 130 g statt 183,4 g entwickelt haben, welche letztere Menge der Gleichung

$$CHCl_3 + 3C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl$$

entsprechen würde.

Es muſs bemerkt werden, daſs die reduzierende Wirkung, welche E. und O. FISCHER erwähnen:

$$CHCl(C_6H_5)_2 + H_2 = CH_2(C_6H_5)_2 + HCl$$

die Entwickelung der ganzen Menge Salzsäure verlangen würde, was aber niemals erreicht wird, selbst wenn man sehr lange erhitzt.

Man wäscht das Produkt mit Wasser und erhält ungefähr 280 g eines über 150° siedenden Körpers, welcher demnach kein Benzol mehr enthält. Erhitzt man die Flüssigkeit, um sie zu destillieren, so geht vor 200° nichts über. Bei dieser Temperatur beginnt eine Reaktion, welche von der Entwickelung einer beträchtlichen Menge Salzsäure und einer geringen Menge Wasser begleitet ist. Siedet man das Rohprodukt zuvor mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Natron, so erhält man bei der Destillation dieselbe Erscheinung. Durch fraktionierte Destillation erhält man ungefähr 40 g Diphenylmethan, 150 g Triphenylmethan, 50 g eines kohligen Rückstandes. Die übrigen sieden hauptsächlich über der Temperatur des Triphenylmethans und können von diesem zum Teil durch Destillation, zum Teil durch Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Die krystalli-

sierte Verbindung des Benzols und Triphenylmethans wird zur Reindarstellung des Produktes benutzt, mitunter haben die Vff. sich auch der Unlöslichkeit des Triphenylmethans in konzentrierter Schwefelsäure bedient, um es von dem Triphenylcarbinol, $COH(C_6H_5)_3$, zu trennen, welches bei 100° löslich ist.

Die Vff. glauben, dafs eine der wichtigsten Reaktionen unter denen, welche zur Bildung des Diphenylmethans führen, nicht bei der Gegenwart des Chloraluminiums, sondern später, wenn man das Rohprodukt auf 200° erhitzt, von statten geht. Das Chlorid $CHCl(C_6H_5)_2$ zersetzt sich mit dem Triphenylmethan und tauscht sein Chlor gegen H aus, wobei sich Salzsäure entwickelt.

Das Triphenylmethan kann das Produkt $C_2(C_6H_5)_6$ liefern; aber die Bildung einer beträchtlichen Menge teeriger undestillierbarer Substanzen scheint anzudeuten, dafs der Wasserstoff der Phenylgruppe ebenfalls angegriffen wird.

Die Hypothese der Bildung des intermediären Produktes $CHCl(C_6H_5)_2$ hat die Vff. auf die Idee geführt, einige Versuche anzustellen, um diese gechlorten Produkte vor der Destillation zu zersetzen; aber es wollte weder durch lange fortgesetztes Kochen des Rohproduktes in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, noch durch Behandlung mit Kalilauge gelingen, einen chlorfreien Körper zu erhalten. Die Destillate waren im Gegenteile immer ziemlich reich daran. Die kleine Menge Tetraphenyläthylen, welche Schwarz erhalten hat, könnte zu folgender Reaktion:

$$2CHCl(C_6H_5)_2 = 2HCl + C_2(C_6H_5)_4$$

Anlafs geben.

Die Vff. können sich zur Zeit hierüber noch nicht äufsern, da sie bis jetzt die Nebenprodukte von hohem Siedepunkte, welche das Triphenylmethan begleiten, noch nicht studiert haben. Was die von E. und O. Fischer angenommene reduzierende Wirkung des Chloraluminiums betrifft, so würde sie im Einklange mit der Theorie der Vff. über die Bildung eines organometallischen Körpers, $C_6H_5.Al_2Cl_5$, stehen, welcher das aktive Agens bei den Reaktionen des Chloraluminiums auf die Kohlenwasserstoffe ist; mit Nitroverbindungen haben sie Erscheinungen beobachtet, welche an die Reaktionen dieser Körper durch Zinkäthyl erinnern; bei Chloriden aber ist bisher immer die Ersetzung des Chlors durch Phenol oder analoge Gruppen beobachtet worden. An Stelle der reduzierenden Wirkung des Chloraluminiums haben die Vff. konstatiert, dafs dieser Körper eine zersetzende Wirkung auf die Kohlenwasserstoffe besitzt. Sie haben über diese eigentümliche Wirkung schon im Jahre 1878 (Revue scientifique 820) bezüglich der Kohlenwasserstoffe des Petroleums und des Naphtalins berichtet. Diese Thatsache scheint Gustavson, welcher über ähnliche Fälle berichtet (**81.** 353) entgangen zu sein.

Die Vff. beschäftigten sich jetzt damit, die Bedingungen dieser Zersetzungen festzustellen, wodurch ähnliche Resultate erhalten werden, als durch eine Reduktion, für welche übrigens schwer ein Ausdruck zu finden ist und der auch die Thatsachen widersprechen, weil die gechlorten Körper, welche bei einer gewissen Phase der Reaktion verbleiben, weder durch Einwirkung von Zink in alkalischer noch in saurer Lösung ihres Chlors beraubt werden konnten. Es sei hier nur ein Beispiel angeführt, welches sich an die Darstellung von Triphenylmethan anschliefst.

Wenn man das Triphenylmethan ungefähr 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 120° mit $^1/_8$ seines Gewichtes Chloraluminium erhitzt, so wird es fast vollständig zersetzt. Das einzige Produkt, welches man durch Destillation mit Wasserdampf isolieren kann, ist Benzol ohne wahrnehmbare Beimengung von Toluol. Der Rückstand ist ein Kohlenwasserstoff, welcher nur Spuren von Chlor enthält und wie Asphalt aussieht. Er zersetzt sich beim Destillieren gänzlich, und das einzige Produkt, welches man nachher isolieren kann ist Benzol. Wenn man das Triphenylmethan 10 Stunden lang bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Benzols mit seinem 7,5 fachen Gewichte Benzol und seinem gleichen Gewichte Chloraluminium erhitzt, so liefert es mehr als $^1/_3$ seines Gewichtes Diphenylmethan, ist aber doch noch nicht vollständig zersetzt.

Ohne die Möglichkeit einer Reduktion durch Chloraluminium in Abrede stellen zu wollen, glauben die Vff. doch, dafs man den oben beschriebenen Reaktionen die Hauptwirkung zuschreiben mufs. Was die gröfste Ausbeute an Triphenylmethan, begleitet von der geringsten Menge Diphenylmethan betrifft, so haben E. und O. Fischer aus 700 g Chloroform 200 g Triphenylmethan und 140 g Diphenylmethan erhalten. Die Vff. dagegen erhielten im Mittel einer grofsen Zahl von Darstellungen, auf die gleiche Quantität Chloroform bezogen, 500 g Triphenylmethan und 120 g Diphenylmethan. Wägt man die bei verschiedenen Phasen der Reaktion entwickelte Salzsäure, so kann man sich von dem Fortschritte der Reaktion Rechenschaft geben. Man findet, dafs es unmöglich ist, sie weiter zu treiben, als bis zu der Phase, welche ungefähr $^3/_4$ der theoretischen Menge entspricht, wo eine beträchtliche Menge eines Produktes, $CHCl(C_6H_5)_2$, was später in Di-

phenylmethan verwandelt werden würde, bleibt. Es ist übrigens zu bemerken, dafs diese Art der Reaktion zu folgen, eine Fehlerquelle einschliefst, welche darin liegt, dafs bei einer sehr lange fortgesetzten Operation die Bestimmung kleiner Mengen Salzsäure grofse Schwierigkeiten bietet; die Vff. haben bei anderen Arbeiten beobachtet, dafs das Chloraluminium beim Erhitzen mit Benzol oder mit Toluol allein schon kleine Mengen Salzsäure entwickelt. Die Vff. stimmen mit E. und O. Fischer nicht darin überein, eine sehr lange fortgesetzte Erhitzung (30 Stunden lang) mit Chloraluminium anzuempfehlen, weil, wie gezeigt wurde, dieser Körper eine zerstörende Wirkung auf das Triphenylmethan ausübt. Die Anwendung eines durch Anziehung von Feuchtigkeit an der Luft veränderten Chloraluminiums vermindert ebenfalls beträchtlich die Ausbeute und begünstigt die Zerstörung der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Vielleicht erklären sich die weniger günstigen Resultate von E. und O. Fischer durch diesen Umstand in Verbindung mit der Verminderung der Menge des Benzols. Die Umwandlung einer beträchtlichen Menge von Triphenylmethan in teerartige Produkte, welche einesteils auf die Einwirkung des Chloraluminiums, anderenteils auf eine Zersetzung, bei der der Körper $CHCl(C_6H_5)_2$ eine Rolle spielt, zurückzuführen ist, entzieht sich jeder genauen Messung, und die Gegenwart dieser Zersetzungsprodukte bildet ein Hindernis, der Reaktion in allen ihren Phasen zu folgen.

Nach dem, was oben gesagt ist, erkennt man die Möglichkeit der Bildung eines noch einfacheren Zersetzungsproduktes als Diphenylmethan, denn die Reaktion

$$CHCl_2(C_6H_5) + H_4 = CH_3(C_6H_5) + 2HCl$$

könnte Toluol liefern. Allein eine sorgfältige Destillation der Produkte hat die Abwesenheit desselben dargethan.

Es wurde hauptsächlich bei denjenigen Darstellungen versucht, bei denen eine gröfsere Menge von Chloroform angewendet war, allein ohne Erfolg.

Die von Schwarz angegebenen Verhältnisse sind für eine gute Darstellung ungünstig; die Reaktion ist schwieriger zu regeln, wenn man viel Chloroform nimmt und ein verhältnismäfsig kleiner Teil desselben wird in Kohlenwasserstoff umgewandelt. Wenn man aufser einem Überschusse von Chloroform auch noch sehr wenig Benzol nimmt, so erhält man hauptsächlich flüssige Produkte, welche bei einer niedrigeren Temperatur sieden, als das Triphenylmethan. Schwarz scheint bei einer Untersuchung der Nebenprodukte die Bildung des Diphenylmethans nicht beobachtet zu haben, obgleich dieser Körper immer in beträchtlicheren Mengen vorhanden ist. (Bull. Par. **37.** 6—11. 5. Jan.)

Inhalt: Bartoli, A., und G. Papasogli, Synthese neuer organ. Verbb. durch Elektrolyse 161. — Beilstein, Th., und E. Wiegand, Bildung von Mesitylenoxyd und von Aldehyd 169. — Böhmer, C., Diazophenole 172. — Cloëz, Ch., Krystalle der Citronensäure 167. — Cross, C. F., und E. J. Bevan, Zur Chemie der Bastfasern 172. — Dale, R. S., und C. Schorlemmer, Suberon 166. — Döbner, O., Benzoylverbindungen 171. — Fauconnier, Trockene Destillation des Mannits im Vakuum 164. — Friedel, C., und J. M. Crafts, Zersetzende Wirkung des Chloraluminiums auf Kohlenwasserstoffe 163; Darst. des Triphenylmethans 174. — Girard, A., Hydrocellulose und Derivate 171. — Girard, J. de, Neue Verbb. der Aldehyde mit Phosphoniumjodid 168. — Gladstone, J. H., und A. Tribe, Aluminiumalkoholate 169. — Juslin, V., Normale α-Amidovaleriansäure 166. — Klinkhardt, A., Derivate der Schleimsäure und der Dehydroschleimsäure 167. — v. Knapp, H., und G. Schultz, Einwirk. von Ammoniak und Aminbasen auf gechlorte Chinone 172. — Koninck, O. de, Destillation des Cinchonins mit Kali 169. — Kutscheroff, Vinylbromid 163. — Levy, S., und G. Schultz, Chlor- und Bromderivate des Chinons 172. — Loebisch, W. F., u. A. Looss, Natriumglycerat 166. — Lorin, Einflufs des Glycerins auf die Bildung von Ameisensäure aus Oxalsäure 164. — Markownikoff, Sulfosäuren im kaukas. Petroleum 163. — Maumené, E. J., Inversion des Zuckers durch Kohlensäure 170. — Meissl, E., Maltose 170. — Perkin, W. H., Citracon- und Mesaconsäureäthylester und Maleïn- und Fumarsäure 168. — Pfeiffer, Th., und B. Tollens, Verbb. von Kohlehydraten mit Alkalien 170. — Riban, J., Zersetzung metallischer Acetate 165. — Rizza, B., Einw. von Zinkmethyl auf Chloral 169. — Rennie, E. H., Einw. von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzol 172; Benzylphenol und Derivate 172. — Saytzeff, A., Produkt der Reduktion von Succinylchlorid 166. — Schützenberger, P., Einw. von Natrium auf Benzol 172. — Smirensky, A., Diallyläthylcarbinol 164. — Sokoloff, N., Nitrierung von Milchzucker 170. — Spiegel, A., Suberon 166. — O'Sullivan, C., α- und β-Amylan 170. — Thorne, L. T., Dimethylmalon- und Dimethylbarbitursäure 166.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 12. **Chemisches Central-Blatt.** 22. März 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

P. Cazeneuve, Über eine *molekulare Verbindung des Camphers mit dem Aldehyd.* Der Campher besitzt die Eigenschaft, mit einer großen Zahl anderer Körper sogen. molekulare Verbindungen einzugehen, welche sich durch geringe Einflüsse leicht wieder zersetzen. Hierher gehören der Alkohol, die Essigsäure, die Salpetersäure, die schweflige Säure, die Salzsäure, die Untersalpetersäure und das Chloralhydrat. Ferner giebt HALLER in seiner Doktordissertation (1879. 43; **81.** 634) eine Verbindung des Camphers mit der Cyanwasserstoffsäure an, welche er durch Schütteln von Campher mit einer wässerigen Lösung dieser Säure erhielt; diese Verbindung erleidet schon bei gewöhnlicher Temperatur Dissociation. Der Vf. hat eine ähnliche Erscheinung mit dem normalen Aldehyd beobachtet. Campher, mit einer wässerigen Lösung dieses Körpers geschüttelt, bindet den Aldehyd und verwandelt sich in eine auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit. Diese Verbindung ist sehr unbeständig und dissociiert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, während der Campher unverändert zurückbleibt. Der Vf. hat sich überzeugt, daß man es hier mit einer bestimmten Verbindung zu thun hat, deren Zusammensetzung je nach den aufeinander reagierenden Mengen, nach der Temperatur und nach dem Drucke variiert. Nach HALLER wird die Cyanwasserstoffverbindung des Camphers durch reines Wasser nicht zersetzt. Die Aldehydverbindung dagegen wird zersetzt. Wenn das Wasser eine gewisse Menge Aldehyd gelöst hat, so wirkt es nicht weiter zersetzend ein, so daß sich also ein gewisser Gleichgewichtszustand herstellt. Die Annahme, daß sich Aceton dem Campher gegenüber ähnlich verhielte, hat sich nicht bestätigt. Campher, mit einer wässerigen Lösung von Aceton geschüttelt, wird nicht flüssig. (Bull. Par. **36.** 650—52. 20. Dez. 1881.)

Alb. Haller, Über einen *Kohlensäureäther des Borneols.* Dieser Äther findet sich in den Rückständen der Verbindung, welche der Vf. *Borneolcyanat* genannt hat (**81.** 552), welches, wie gezeigt wurde, ein sekundäres Produkt von der Darstellung des Cyancamphers ist; es kann auch erhalten werden, wenn man einen Strom Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol leitet, das Reaktionsprodukt mit Wasser wäscht, dekantiert, durch Destillation den Kohlenwasserstoff und den größeren Teil des Borneols abscheidet und die zähe Masse, welche zurückbleibt, durch Wasser erschöpft; aus der wässerigen Lösung scheidet sich dann das genannte Cyanderivat ab. Der Rückstand, welcher von dieser Behandlung hinterbleibt, ist hart, brüchig, bräunlichgelb und löst sich in siedendem Alkohol. Die erkaltete Lösung scheidet gelbliche Blättchen ab, welche man von der Filterpumpe absaugt und durch Krystallisation aus Alkohol reinigt. Dieses Produkt ist der oben genannte Äther. Im reinen Zustand bildet er weiße, sehr leichte Blättchen oder hexagonale Tafeln, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigsäure etc., schmilzt bei 215° und sublimiert ohne Zersetzung. Sein Rotationsvermögen schwankt mit dem des Borneols, welches zu seiner Bereitung gedient hat. Mit kaustischem Kali geschmolzen, zersetzt es sich in Kaliumcarbonate und Borneol. Dieselbe Spaltung erleidet er, wenn man

seine alkoholische Lösung einige Zeit lang mit Kali kocht. Durch Salpetersäure wird er bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen; bei 100° aber verbindet er sich damit zu einem aufschwimmenden Öle. Erhitzt man weiter, so entwickeln sich rote Dämpfe unter Bildung von Campher. Die Analyse ergab die Formel $C_{21}H_{34}O_3$ und aus der Gesamtheit der Reaktion darf man ihn für einen Kohlensäureäther des Borneols, $\left(CO{<}{OC_{10}H_{17} \atop OC_{10}H_{17}}\right)$ halten. In einer bald folgenden Publikation will Vf. zeigen, daſs das Borneolcyanat eine ähnliche Funktion besitzt, wie die Urethane. Die Bildung eines Körpers dieser Natur zu gleicher Zeit mit einem Kohlensäureäther gestattet vielleicht die Reaktion des Cyans auf Natriumborneol mit der des Chloridcyans auf Äthylalkohol zu vergleichen. In der That hat Würtz gezeigt, daſs das Chlorcyan den wässerigen Alkohol in Äthylurethan und in Kohlensäureäther umwandelt. (C. r. **94**. 86—87. [9.*] Jan.)

W. Smith und **T. Takamatsu**, Über *Phenylnaphtalin*. (J. Chem. Soc. **39**. 546—53; C.-Bl. 1882. 40.)

Henry E. Armstrong, *Untersuchungen über die Substitutionsgesetze in der Naphtalenreihe.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 200—7. 13. Febr. [15. Aug. 1881.] London.)

W. Smith und **T. Takamatsu**, Vom *Isodinaphtyl abgeleitete Sulfosäuren.* (J. Chem. Soc. **39**. 551—54; C.-Bl. 1882. 40.)

G. Rousseau, Über *einen vom β-Naphtol abgeleiteten zweiatomigen Alkohol.* Indem Vf. die Chloroformreaktion von Reimer und Tiemann (**76**. 565) auf Naphtole anwenden wollte, gelangte er zu einem unerwarteten Resultat. Das β-Naphtol, bei Gegenwart von kaustischem Natron, mit Chloroform behandelt, gab neben dem erwarteten Aldehyd einen weiſsen, in den bekannten Lösungsmitteln wenig löslichen Körper, welcher als ein zweiatomiger Pseudoalkohol erkannt wurde. Nimmt man nur einen geringen Überschuſs von Alkali, so läſst sich die Ausbeute bis zu 45 p. c. des angewandten Naphtol erhöhen. Folgendes sind die vorteilhaftesten Bedingungen:

Man bringt in einen groſsen Ballon, welcher mit einem Rückfluſskühler versehen ist, 300 g β-Naphtol, 200 g kaustisches Natron und 4 l Wasser, erhitzt im Wasserbade auf 50° und setzt allmählich 300 g Chloroform hinzu. Es tritt sogleich eine lebhafte Reaktion ein. Die Flüssigkeit, anfangs indigblau, entfernt sich allmählich, und eine gelblichweiſse Masse scheidet sich innerhalb der Flüssigkeit aus. Nach Verlauf einer Stunde setzt man von neuem in kleinen Portionen 100 g kaustischen Natron, in einer kleinen Menge Wasser gelöst, und 100 g Chloroform hinzu. Man erhitzt eine Stunde lang, indem man die Temperatur des Wasserbades bis 60° erhöht. Schlieſslich destilliert man das nicht zersetzte Chloroform ab. Der Niederschlag wird an der Filterpumpe mit siedendem Wasser abgesaugt, mit siedendem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol wieder aufgenommen, welcher ein braunes Harz löst, und endlich noch mit Benzin oder Äther behandelt, wodurch noch geringe Unreinigkeiten entfernt werden. Auf diese Weise erhält man ein weiſses, krystallinisches Pulver, welches zur Darstellung aller Derivate hinreichend rein ist. Der Körper schmilzt bei 230° unter Zersetzung, ist löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig in Äther und Petroleumäther. Es gelingt nur schwer, ihn von einer harzigen Substanz, die ihm hartnäckig anhaftet, vollständig zu befreien; infolge dessen ergab auch die Analyse einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt als der Formel $C_{22}H_{14}O_2$ entspricht. Der Körper ist unlöslich in Alkali, sowie in wässeriger als auch alkoholischer Lösung. Mit Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, löst er sich zu einer blutroten Flüssigkeit, welche eine prächtig grüne Fluorescenz zeigt. Setzt man Brom tropfenweise zu einer Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff, so entsteht ein goldgelber Niederschlag, welcher drei Atome Brom enthält. Jodwasserstoffsäure giebt ein Trijodderivat, Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure geben ein Dichlorhydrat, bez. Dibromhydrat, welche beide wenig beständig sind, und aus denen Alkohol leicht das Brom und Chlor entfernt unter Bildung von Glykolanhydrid. Schmelzendes Kali verwandelt den Körper in eine pechartige Masse ohne Entwickelung von Wasserstoff, welcher sich unter Schwärzung schon bei einer Temperatur zersetzt, welche unterhalb derjenigen liegt, bei der das Alkali auf die Alkohole seine Wirkung ausübt. Mit Chromsäuremischung erhält man ein weiſses, noch nicht analysiertes Produkt, wahrscheinlich ein Aceton. Salpetersäure giebt mehrere Derivate, unter denen besonders eine bis jetzt noch nicht analysierte Säure zu erwähnen ist. Die Untersuchung dieser verschiedenen Oxydationsprodukte wird ohne Zweifel gestatten, die Konstitution des Glykols zu bestimmen und zu entscheiden, ob der ihm entsprechende Kohlenwasserstoff der Dinaphtylgruppe angehört und nach der Formel $\begin{matrix} C_{10}H_6-CH \\ \parallel \\ C_{10}H_6-CH \end{matrix}$ zu schreiben ist, oder ob die beiden Reste $C_{10}H_6$ durch zwei Kohlenstoffatome verbunden sind wie im Anthracen $C_{10}H_6{<}{CH \atop CH}{>}C_{10}H_6$. Wie dem auch

sei, so geht doch der zweiatomige Charakter des Alkohols mit Sicherheit aus dem Studium seiner Äther hervor. Von diesen beschreibt Vf. zunächst nur den Diacetäther und das Anhydrid. Um das Diacetylderivat darzustellen, erhitzt man den Alkohol eine Stunde lang am Rückflufskübler mit seinem 8—10fachen Gewicht wasserfreier Essigsäure, wodurch man seidenglänzende, dem Tyrosin ähnliche, in Alkohol leicht, in Benzol sehr leicht lösliche und bei 192,5° schmelzende Nadeln erhält von der Formel $C_{26}H_{18}O_4$. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf den Glykol erhielt man nicht, wie erwartet wurde, ein Dichlorderivat, sondern es fand Wasserentziehung statt, und es bildete sich nur ein oxydierter Körper, welcher alle Eigenschaften eines wahren Äthers besafs und sich zu dem primitiven Alkohol wie das Äthylenoxyd zum Glykol, oder besser, wie das Benzopinacolin zu dem Benzopinacon verhielt. Diese Ansicht wird noch durch die interessante Thatsache bestätigt, dafs der Chlorwasserstoffäther und der Bromwasserstoffäther, einige Augenblicke mit dem siedenden Alkohol digeriert, sich vollständig in dieses Anhydrid umwandelt. Dasselbe ist wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Benzol; es krystallisiert in bernsteingelben Nadeln, deren Schmelzpunkt 198,5° ist. Die Entstehungsweise dieses Anhydrids in Verbindung mit der Einwirkung von Brom und mit einigen der oben erwähnten Transformationen gestattet, den neuen Alkohol an die Seite der Pseudoglykole, und speziell der Pinacone zu stellen. (C. r. **94.** 133—36. [16.*] Jan.)

O. Miller, Über *Dibromnaphtachinon.* Bei Einwirkung von Br bei Gegenwart von J auf eine essigsaure Naphtochinonlösung erfolgt die Bildung eines Dibromnaphtochinons, der von jenem von DIEHL und MERZ (**78.** 547) beschriebenem verschieden ist. Er krystallisiert in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 218°. Ätzkali giebt schon in der Kälte Bromoxynaphtochinon vom Schmelzpunkt 200°, isomer mit Bromonaphtalinsäure. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 516. Nov. [8. Oktbr.*] 1881.)

H. Römer, Über *Anthracylamin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 223—26. 13. [1.] Febr. Berlin.)

C. Liebermann und **A. Bollert,** Über *Anthramin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 226—29. 13. [1.] Febr. Berlin.)

W. Oechsner, Über die *Homonicotiansäure.* Diese wurde durch Oxydation von β-Collidin aus Cinchonin erhalten; sie ist sehr leicht löslich in Wasserstoffsäuren, verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu dem Chlorhydrat, $C_7H_7NO_2$,HCl, welche in kleinen, weifsen, glänzenden Prismen krystallisiert. Das Chloroplatinat, $C_7H_7NO_2(HCl)_2PtCl_4$, bildet schöne orangefarbene Prismen von klinorhombischem Ansehen. Das Chloraurat, $C_7H_7NO_2$ $(HCl)_2AuCl_3$, bildet feine, mikroskopische, glänzendgelbe Nadeln. Wird die Homonicotiansäure mit einem geringen Überschufs von Kalk destilliert, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Picolin, das zwischen 128 und 140° siedet. Zugleich bildet sich eine kleine Menge Pyridin durch pyrogene Zersetzung des Picolins. Die Oxydation des β-Collidins liefert eine kleine Menge einer anderen Säure, die bei 255—256° schmilzt und sehr wahrscheinlich *Cinchomeronsäure* ist. Dieselbe entsteht infolge einer vollständigen Oxydation des Collidins oder durch direkte Oxydation der Homonicotiansäure. Die Entstehung der Homonicotianinsäure zeigt, dafs das β-Collidin des Cinchonins wahrscheinlich ein Methyläthylpyridin ist. (Bull. Par. **37.** 2—3. 5. Jan. [9. Dez. 1881.] Paris. Soc. Chim.)

M. Kutscheroff, *Notiz zur Oxydation der Cholsäure.* Vf. hat seinerzeit (**80.** 133) die Annahme ausgesprochen, dafs das Hauptprodukt bei der Oxydation krystallisierten cholsauren Bariums mit Chromsäuremischung LATSCHINOFF's Cholecamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, ist. Die nähere Untersuchung ergab nun, dafs es nicht Cholekamphersäure, sondern TAPPEINER's *Cholansäure,* $C_{20}H_{28}O_6$, (**79.** 623) ist. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 545—47. Nov. 1881.)

Emil Fischer, Über das *Caffeïn und Theobromin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 29—33. 23. [3.] Jan. München.)

E. Jahns, Über *Galangin und Alpinin.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2807—11. 9. Jan. [19. Dez. 1881.])

A. Ladenburg, Zur Geschichte des *Atropins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 133—37. 13. Feb. [1. Jan.] Kiel.)

Chastaing, Über die *komplexe Funktion des Morphins und seine Umwandlung in Pikrinsäure.* Folgende Beobachtungen schliefsen sich dem bereits Bekannten an, um die Phenolfunktion des Morphins zu zeigen. In Kali, Natron, Baryt und Kalk löst sich das Morphin im Verhältnis von 1 Äq. zu 1 Äq. Base. Die im Vakuum eingedampften Lösungen geben krystallisierte Produkte, welche 1 Äq. Base, 1 Äq. Morphin und 2 Äq. Wasser enthalten. Salpetersäure mit 4HO wandelt das Morphin bei 100° in eine Säure von der Formel $C_{20}H_9NO_{18}$ um, welche vierbasisch und schwer krystallisierbar ist. Ihr Baryt- und Bleisalz enthält 8HO. Salpetersäuremonohydrat giebt beim Erhitzen mit dieser Säure auf 100° in geschlossenen Röhren Pikrinsäure. Es existiert demnach im Morphin ein aromatischer Kern, aus welchem sich seine Phenolfunktion erklärt.

Was die Löslichkeit des Morphins betrifft, so fand Vf., das 1 l Wasser bei 0° nur

Spuren löst; bei 10°: 0,10 g, bei 20°: 0,20 g, bei 40°: 40 g; von 45° an aber steigt die Löslichkeit mit Erhöhung der Temperatur, und zwischen dieser Temperatur und 100° ist die Löslichkeitskurve eine Parabel. (C. r. **94.** 44. [2.*] Jan.)

C. H. Wood und **E. L. Barret**, Über eine *Verbindung von Chinin und Chinidin.* Aus derselben China cuprea, aus welcher HOWARD und HODGKIN ein neues Alkaloid dargestellt haben, erhielten die Vff. Krystalle, welche sich von allen bekannten Chinaalkaloiden unterscheiden. Da sie vermuteten, daſs dieselben eine Verbindung von Chinin mit Chinidin seien, so lösten sie 2 Teile reines Chinin und 1 Teil reines Chinidin zusammen in Äther auf. Aus dieser Lösung schied sich eine reichliche Menge derselben Krystalle ab. Wurden diese mit Äther gewaschen und in das neutrale Sulfat übergeführt, so erhielt man eine gewisse Menge reines Chininsulfat, und in der Mutterlauge davon blieb das Chinidin. Beide Alkaloide waren aus der China cuprea gewonnen. Es konnten aber dieselben Krystalle auch aus Alkaloiden anderen Ursprungs erhalten werden. Am leichtesten gewinnt man sie, wenn man einen Teil reines Chinin in 30—40 Teilen Äther löst und hierzu eine gesättigte ätherische Lösung einer gleichen Menge reines Chinidin setzt. Nach dem Mischen bildet sich sofort ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag, welcher die genannte Verbindung ist. (Chem. N. **45.** 6—7. 6. Jan.)

A. W. Gerrard, Neues *Verfahren zur Extraktion des Atropins.* 1000 g gepulverte Belladonnablätter oder Wurzeln werden in einen Deplazierungsapparat gebracht und daselbst 24 Stunden mit 1000 ccm Alkohol von 84 p. c. macerieren gelassen, dann setzt man noch 250 ccm Alkohol hinzu und wiederholt dies viermal, jedesmal nach Ablauf von 4 Stunden; wenn alle Flüssigkeit durchgelaufen ist, gieſst man Wasser nach, um die alkoholische Lösung zu verdrängen. Letztere wird destilliert und das zurückbleibende Extrakt mit seinem fünffachen Volum Wasser behandelt; das Harz und die Fettsubstanz, welche zurückbleiben, werden sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und die wässerige Lösung auf 300 ccm eingedampft und schlieſslich mit einem Überschuſs von Ammoniak versetzt. Das überschüssige Ammoniak läſst man sich verflüchtigen, indem man die Mischung einige Stunden lang in einem offenen Gefäſs an der Luft stehen läſst. Hierauf agitiert man die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen Äther und scheidet das Atropin aus der ätherischen Lösung ab, indem man dieselbe mit einem kleinen Volum Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure schüttelt. Auf diese Weise wird dem Äther bald das ganze Atropin entzogen, und man kann ihn von neuem benutzen. Die essigsaure Lösung des Atropins wird mit Tierkohle behandelt, filtriert, auf ein kleines Volum gebracht und von neuem mit Ammoniak und Äther behandelt. Aus der ätherischen Lösung endlich scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten das Atropin in fast völlig weiſsen, äuſserst feinen Krystallen aus. Ein- oder zweimal Umkrystallisieren genügt, um es absolut weiſs zu erhalten. Es ist durchaus wichtig, in dem Extrakt keinen Alkohol zu lassen und auch zum Ausschütteln nur Äther zu nehmen, welcher absolut frei von Alkohol ist. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **5.** 158—59. Febr.)

L. v. Barth und **M. Kretschy**, Zur *Picrotoxinfrage.* Die Vff. halten auf Grund einiger neuer Versuche und nach sorgfältiger Prüfung aller bis jetzt vorliegenden Angaben ihre schon früher ausgesprochene Ansicht aufrecht, daſs das alte sogen. Picrotoxin ein Gemenge aus vornehmlich zwei Substanzen, einer giftigen und ungiftigen, sei. Diese Substanzen können im Rohmateriale in wechselnden Mengen enthalten sein. Für den giftigen Körper, der nach $C_{15}H_{16}O_6$ zusammengesetzt ist, behalten sie den Namen Picrotoxin bei, da kein Grund vorhanden ist, diese Bezeichnung für das alte Gemisch zu reservieren. Für den ungiftigen, Picrotin genannten Bestandteil, nehmen sie auch jetzt noch die Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ an. (Wien. Anz. 1881. 274. [15.*] Dez. Wien; Monatsh. f. Chem. **2.** 796—809.)

E. v. Gerichten und **Hugo Schrötter**, Zur *Kenntnis des Morphins.* Um die dem Morphin zu Grunde liegende sauerstofffreie Base zu erhalten, haben die Vff. dasselbe mit Zinkstaub destilliert. Hierbei entwich viel Ammoniak und Trimethylamin. Aus dem braun gefärbten dickflüssigen Destillate erhielt man durch Schütteln mit Äther eine Lösung, welche mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und dann der Äther abdestilliert wurde. Der Ätherrückstand wurde mit wenig Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Es geht dabei ein im Kühlrohre teilweise erstarrendes, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Öl über von deutlich aromatischem Geruche. In dem milchigen Destillate scheidet sich der Körper rasch in glänzenden, aus Krystallblättchen bestehenden Flocken ab. Diese wurden mit Äther aufgenommen und der gelöste Körper unter Verjagung des Äthers in einem kleinen Destillierkölbchen gesammelt. Es hinterblieb ein hellbraun gefärbtes Öl, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Der Körper wurde hierauf der Destillation unterworfen; er destillierte, ohne sich zu zersetzen, oberhalb 300° und erstarrte sofort zu einer hellgelb gefärbten, fettig anzufühlenden Krystallmasse. Diese wurde gut zwischen Flieſspapier

ausgeprefst und der harte Krystallkuchen aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich weifse, stark glänzende Blättchen ab, die mit Alkohol oder Äther befeuchtet, an den Wandungen des Gefäfses intensiv blaue Fluorescenz zeigten. Dieselben erwiesen sich frei von Stickstoff. Ihr Schmelzpunkt lag bei 98—99°, übereinstimmend mit dem Schmelzpunkte des Phenanthrens (100°, FITTIG); auch die Zusammensetzung des Körpers ist die des Phenanthrens, $C_{14}H_{10}$, mit dem er übrigens seinem ganzen Verhalten nach übereinstimmt und folglich identisch ist.

Aus dem Destillate von Morphin mit Zinkstaub konnten ferner isoliert werden: Pyrrol, Trimethylamin, Pyridin, Chinolin (?) und eine Base, in der Vf. Phenanthrenchinolin vermutet. (LIEB. Ann. **210**. 396—400. Dez. 1881.)

K. Kraut, *Jodwismutverbindungen organischer Basen.* Um das Jodwismutkalium darzustellen, löst man einerseits 80 g Magisterium Bismuti in 200 ccm Salpetersäure von 1,18 spez. Gewicht, andererseits 272 g Jodkalium in wenig Wasser und giefst die Wismutlösung langsam und unter Umschütteln in die Jodkaliumlösung, wobei sich der anfangs entstehende braune Niederschlag zur gelbroten Flüssigkeit löst. Aus dieser läfst man durch starkes Erkalten den Salpeter möglichst auskrystallisieren, beseitigt die Krystalle und füllt die Flüssigkeit zu einem Liter auf. Sie ist im Dunkeln zu bewahren, da sie am Lichte allmälig Wismutjodid abscheidet. Die Flüssigkeit hält im Kubikzentimeter, je nach dem beim Entfernen des Salpeters eingetretenen Verluste, 54—57 mg Wismut, was durch direkte Bestimmungen ermittelt wurde. Auch die Basen, deren Jodwismutverbindungen untersucht werden sollten, wurden in jodwasserstoffsaurer Lösung von bekanntem Gehalte angewandt. Als geeignete Konzentration erwies sich eine solche von 2 bis 5 p. c. an Base. Vermischt man diese Lösungen mit einander, so fällt die Jodwismutverbindung fast stets als gelbroter bis dunkelroter, amorpher oder krystallinischer Niederschlag zu Boden, oder scheidet sich nach kurzem Stehen in schön gefärbten, glänzenden Blättern oder derben Krystallen aus. Die Zusammensetzung ist in manchen Fällen abhängig von dem Verhältnisse der angewandten Komponenten zu einander. Die Niederschläge zersetzen sich fast stets beim Auswaschen mit Wasser unter Bildung von Wismutoxyjodid, mit absolutem oder verdünntem Weingeiste können sie entweder ohne Zersetzung gewaschen werden oder die eintretende Veränderung ist doch eine weniger tief eingreifende. Kochender Weingeist löst die meisten Verbindungen, besonders bei Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure, und läfst sie beim Erkalten zum Teil von derselben, zum Teil von veränderter Zusammensetzung auskrystallisieren. Nach diesen Erfahrungen war es angezeigt, die Darstellung in der Weise zu variieren, dafs man 1. die Wismutlösung zu der jodwasserstoffsauren Base fliefsen liefs und Sorge trug, dafs auch zu Ende der Fällung noch Base im Überschusse verblieb; 2. die Lösung der jodwasserstoffsauren Base in einen Überschufs der Wismutlösung eintropfte, nicht bis zur vollständigen Fällung alles Wismuts.

Die Niederschläge wurden dann so weit thunlich untersucht: a. im nicht ausgewaschenen Zustande; b. nach dem Auswaschen mit kaltem absolutem oder verdünntem Weingeiste; c. nach dem Auflösen in der erhitzten Mutterlauge und dem Auskrystallisieren; d. nach dem Auswaschen, Auflösen des gewaschenen Niederschlages in kochendem Weingeiste und Auskrystallisieren.

In dieser Weise wurde dargestellt und von den beigesetzten Chemikern untersucht: Jodwismutmethylamin (**W. Haberland**); Jodwismutdimethylamin (**Ed. Schlösser**); Jodwismuttrimethylamin (**E. Busse**); Jodwismuttetramethylammonium (**W. Haberland**); Jodwismuttriäthylamin; Jodwismutdiäthylglycinäthylester; Jodwismuttriäthylglycin; Jodwismuttrimethylglycin; Jodwismutpiperidin; Jodwismutessigpiperidin; Jodwismuttriäthylsulfinjodid (**G. Merling**); Jodwismutanilin (**E. Neugebauer**); Jodwismutmetatoluidin; Jodwismutparatoluidin; Jodwismutdimethylanilin (**E. Neugebauer**).

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist wechselnd, doch kommt die Form $3R_4NJ,2BiJ_3$ am häufigsten vor. Sie wird bei sämtlichen vier Methylbasen, beim Tetramethylammonium ausschliefslich, nach JÖRGENSEN auch bei den Tetraäthylbasen des Stickstoffes, Phosphors, Arsens und Antimons erhalten. Auch die vom Glykokoll sich ableitenden Verbindungen Diäthylglykokolläther, Trimethyl- und Triäthylglykokoll, ferner Piperidin und Dimethylanilin bilden analoge Jodwismutsalze. Die jodreicheren Verbindungen $5R_4NJ,3BiJ_3$ sind beim Mono-, Di- und Trimethylamin beobachtet, die noch jodreichere Form $2R_4NJ,1BiJ_3$ nur beim Dimethylanilin. Die einfachste Form R_4NJ,BiJ_3 zeigte sich beim Triäthylamin, Essigpiperidin, Dimethylanilin und wurde beim Anilin, Meta- und Paratoluidin ausschliefslich erhalten. Endlich ist das Triäthylsulfinjodid, so weit die Erfahrungen des Vf's. reichen, das einzige Jodid, welches ein Jodwismutsalz mit dem Verhältnisse von Bi : J wie 3:11, also von der Formel $2Ae_3S.J,3BiJ_3$ direkt bei der Fällung bildet, daneben auch noch die Verbindungen $3Ae_3S.J,2BiJ_3$ und $Ae_3S.J,BiJ_3$.

Es wird nur bei grofser Umsicht möglich sein, die Jodwismutsalze organischer Basen

analytisch zu verwerten. Wenn die Leichtigkeit, mit welcher sie dargestellt und analysiert werden können, auch die Schönheit ihres Aussehens dazu einladen, so steht doch der Umstand entgegen, dafs ihre Zusammensetzung häufig von dem Verhältnisse der Fällungsmittel abhängt und dafs sie in seltenen Fällen ausgewaschen und wiederholt umkrystallisiert werden können, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Wo aber eine Base selbst, ihre einfachen Salze, ihre Gold- und Platindoppelsalze sich als unkrystallisierbar oder sonst zur Charakteristik und Analyse ungeeignet erweisen, wird man Anlafs haben, die Darstellung von Jodwismutsalzen zu versuchen, von denen man unter günstigen Löslichkeitsverhältnissen bei einem Molekulargewichte der Base gleich dem des Chinins mehr als die siebenfache Menge der angewandten Base zu erhalten vermag. (Lieb. Ann. **210**. 310—27. Ende Dez. [Sept.] 1881. Hannover.)

Chastaing, Untersuchungen über das *Pilocarpin*. Durch Destillation des Pilocarpins mit Kalihydrat erhielt Poehl (**80**. 213) ein Alkaloid, welches die chemischen und optischen Eigenschaften des Coniins besafs. Kingzett stellte durch Einwirkung von Kali auf Pilocarpin das Trimethylamin her, und endlich gewannen Meyer und Harnack dieselbe Base, aber keine Spur eines Alkali, welches mit dem von Poehl angegebenen hätte identifiziert werden können. Das rohe Pilocarpin liefert bei 160° allerdings eine dem Coniin analoge Base, allein M. und H. leiteten die Bildung derselben von einem Produkt ab, welches dem Pilocarpin beigemengt war, vielleicht von dem Jaborin.

Der Vf. hat reines Pilocarpin mit Kali geschmolzen. Es bildete sich ein flüchtiges Produkt, welches rotes Lackmus bläute, und welches, in einer schwach sauren Lösung von Platinchlorid aufgefangen, einen Niederschlag gab. Durch die Analyse wurde dieser als Methylaminplatinchlorid erkannt. Die Bildung einer flüchtigen Base, welche die Eigenschaften des Coniins besessen hätte, wurde nicht beobachtet. Nach dem Abkühlen wurde die Kalischmelze mit einem geringen Überschufs von Schwefelsäure versetzt, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Durch Destillation liefs sich dann ein Gemenge von Buttersäure und etwas Essigsäure daraus isolieren; die erstere entsteht wahrscheinlich durch Zerstörung des dem Coniin analogen Produktes; die geringe Menge der letzteren kann ebensowohl durch eine oxidierende Wirkung des Kali während der Schmelzung, als durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Buttersäure während der Destillation entstanden sein. Mit einem Worte: durch schmelzendes Kali im Überschufs spaltet sich das Pilocarpin in Methylamin, Kohlensäure, Buttersäure und Spuren von Essigsäure nach folgender Gleichung:

$$C_{22}H_{16}N_2O_4 + 10HO = C_2O_4 + 2(C_8H_8O_4) + 2(C_2H_5N) + O_2.$$

Der Vollständigkeit halber mufs hinzugefügt werden, dafs sich immer eine gewisse kleine Menge von Pyridinprodukten bildet. Diese letzteren sind leichter zu erhalten, wenn man das Pilocarpin zuerst mit rauchender Salpetersäure behandelt. Wird das Produkt dieser Einwirkung mit viel Kalk destilliert, so entsteht Methylamin; nimmt man weniger Kalk, so erhält man Dimethylamin, und nimmt man sehr wenig, so entsteht eine Pyridinbase, welche der Vf. noch genauer zu untersuchen gedenkt. (C. r. **94**. 223—24. [30.*] Jan.)

H. Ritthausen, *Zusammensetzung der Eiweifskörper der Hanfsamen und des krystallisierten Eiweifses aus Hanf- und Ricinussamen.* (J. pr. Chem. **25**. 130—41. Ende Jan. Königsberg.)

A. Haller, Über das *Öl von Satureja montana*. Die Satureja montana ist eine kleine Pflanze, welche in den Seealpen wächst. In der Hoffnung, aus dem Öl einen Campher zu gewinnen, unterwarf der Vf. es der fraktionierten Destillation. Es ergab sich indes, dafs es keine Spur eines Camphers enthält, sondern aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Phenolen besteht. Das Öl ist orangegelb, nicht sehr dünnflüssig, von aromatischem Geruch, an Origanum erinnernd; Dichte 0,7394 bei 17°. Das Rotationsvermögen für eine Länge von 200 mm ist $[\alpha]_D = -6,5°$ bei 17°. Mit seinem gleichen Gewicht 20prozent. Natronlauge geschüttelt, verliert es an Volum. Versetzt man die alkalische Lösung, nachdem sie von dem unlöslichen Kohlenwasserstoff getrennt ist, mit Säure, so scheidet sich ein öliger, bräunlicher, aufschwimmender Körper ab. Man dekantiert dieses Öl, wäscht die wässerige Lösung mit Äther, um noch die letzten Anteile zu entfernen, und vereinigt diese ätherische Phenollösung mit dem direkt abgeschiedenen Phenol. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium verjagt man den Äther und destilliert. Es geht eine geringe Menge des unter 230° siedenden Produktes über. Die gröfste Menge siedet zwischen 230—240°. Nach mehreren Rektifikationen gelingt es, eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit zu isolieren, die bei 232—233° (nicht kor.) siedet. Diese Flüssigkeit ist farblos, etwas dicklich und besitzt einen phenolartigen Geruch; ihre Dämpfe sind sehr ätzend; Dichte 0,972 bei 17°. Sie ist wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. Die alkoholische Lösung, mit Eisenperchlorid behandelt, nimmt eine grüne Farbe an, welche bald in gelb übergeht. Diese Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{14}O$. Es liegt also ein Isomeres des Thymol vor. In der That ist die Ver-

bindung nichts anderes als Carvacrol, identisch mit dem, welches SCHWEITZER durch Umwandlung des aus Kümmelöl extrahierten Carvols erhielt; identisch auch mit dem β-Thymol von MÜLLER und PATT und mit dem Oxycymol von KEKULÉ und FLEISCHER. Um sich von dieser Identität noch sicherer zu überzeugen, stellte Vf. ein Derivat dar, nämlich die Carvacrotinsäure von KEKULÉ und FLEISCHER. Sie wurde leicht erhalten, indem man einen Strom trockene Kohlensäure in eine Lösung von Carvacrol in Natronlauge einleitete. Die Säure wird nach dem Verfahren, welches KOLBE und LAUTEMANN zur Darstellung der Thymotinsäure angewendet haben, gereinigt und dann aus heifsem Wasser krystallisiert Die Krystalle stellen ein Gemenge zweier Säuren dar; die eine bildet baumförmig verästelte Krystalle oder krystallinische Krusten vom Schmelzpunkt 118—120°, sie ist weniger löslich als die zweite, welche in zu Bündeln vereinigten Nadeln krystallisiert und bei 134—135° (133—134° nach KEKULÉ und FLEISCHER) schmilzt. Die Lösung beider giebt mit Eisenchlorid eine schöne blaue Färbung. Das Öl der Satureja enthält 35—40 p. c. Carvacrol. Aufser diesem Phenol scheint es noch ein anderes zu enthalten, welches über 235° destilliert. Die kleine Menge Öl, über welche die Vff. verfügen konnten, gestattete nicht, das zweite in genügender Menge zu erhalten, um es genau zu studieren.

Was die Kohlenwasserstoffe betrifft, welche im Öl enthalten sind, so destilliert der eine bei 172—175°, der andere bei 180—185°; beide scheinen Terpene zu sein. (C. r. **94.** 132—133. [16.*] Jan.)

Naudin, Über das *Angelicaöl.* Dieses Öl wird aus den Samen und aus den Wurzeln von Archangelica officinalis, welche im Süden und Osten Frankreichs vielfach kultiviert wird, durch Filtration mit Wasserdampf gewonnen. Der Vf. hat sich zunächst mit der Untersuchung des Samenöles beschäftigt, um später festzustellen, ob es mit dem Öl der Wurzel identisch ist. Das letztere besitzt einen scharfen Geruch und Geschmack, während die Samen ein sehr fein riechendes Öl liefern, welches im Handel sehr geschätzt ist. Dasselbe bildet eine flüchtige Flüssigkeit, welche im Lichte rasch gelb wird und sich an der Luft verharzt. Dichte 0,872 bei 0°; Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +26° 15°$. Bei gewöhnlichem Luftdruck erhitzt, steigt der Siedepunkt fortwährend. Folgende Fraktionen wurden von 100 g erhalten: 1. Zwischen 174 und 184°: 70 g; ferner 184—330°: 25 g. Der Rest bildet eine schwer siedende, dickliche Flüssigkeit; bei 330° ist sie blau. Zwischen 184 und 330° wurden drei Fraktionen aufgefangen: die eine zwischen 184 und 194°, die zweite zwischen 194 und 280°, die dritte zwischen 280 und 330°. Will man jede derselben von neuem fraktionieren, so beobachtet man, dafs der höchste Siedepunkt, welchen man erreicht, sehr rasch überschritten wird. Man mufs hieraus schliefsen, dafs schon durch blofses Erhitzen, selbst bei Abschlufs der Luft, das Öl sich polymerisiert. Die Elementaranalyse von zwei Proben des Öles, zu sehr verschiedener Zeit ausgeführt, ergab für die erste 83,16 C, 11,64 H und 5,20 O, für die zweite 77,34 C, 8,53 H und 14,13 O. Das Öl absorbiert also Sauerstoff aus der Luft.

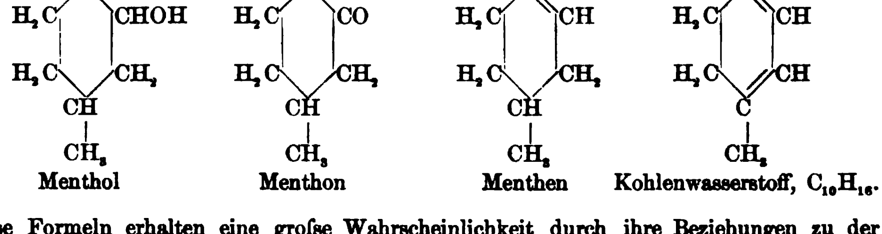
Um den Hauptbestandteil des Öles zu isolieren, mufste das Fraktionieren im Vakuum vorgenommen werden, hierauf folgte eine Rektifikation gleichfalls im Vakuum. Man erhielt auf diese Weise 75 p. c. eines flüssigen, sehr leicht beweglichen, genau bei 87° (bei 22 mm Druck) siedenden Öles. Bei gewöhnlichem Drucke beträgt der Siedepunkt etwa 175°. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{16}$. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt einige besondere Eigenschaften, welche ihn von den Isomeren $C_{10}H_{16}$ unterscheiden. Er ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, bei 175° siedende, hopfenartig riechende Flüssigkeit, welche bei der Respiration erstickend wirkt, ähnlich wie die Amylverbindungen. Seine Dichte ist 0,833 bei 0°. In geschlossenem Gefäfse auf 100° erhitzt, wird er dickflüssig. Das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +25°16'$. Durch Einwirkung von Wärme bei 100° in geschlossenen Röhren scheint das Rotationsvermögen geringer zu werden. Dasselbe betrug nach 144 Stunden nur noch 19°00', nach 288 Stunden 12°07', nach 432 Stunden 9°43'. Dies scheint der Grenzwert zu sein, bis zu welchem sich die Rotation vermindert. Eine Erhöhung der Temperatur über 100° beschleunigt diese Verminderung, denn bei 180° wurde die Grenze von 9°44' schon nach 6 Stunden erreicht. Der Kohlenwasserstoff wird dick und färbt sich leicht braun. Die Analyse dieses Produktes giebt genau dieselben Zahlen wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff. Es bestätigt sich hierdurch, dafs in der That die Wärme allein ausreicht, um den Körper zu polymerisieren.

Der Vf. schlägt für dieses Öl den Namen *Terebangelen* vor, um zugleich dadurch an die Isomerie mit dem Terebenthen und den Ursprung des Körpers, sowie an seine aufserordentlich leichte Oxydierbarkeit zu erinnern, worin derselbe dem β-Isoterebenthin von RIBAN nahe steht. An der Luft verharzt sich das Öl bald, und hieraus erklärt sich der Gehalt des rohen Angelikaöles von 30 p. c. eines dickflüssigen Körpers von höherem Siedepunkte als das Terebangelen. Durch Chlor und Brom wird letzteres heftig ange-

griffen unter Bildung von Cymol; durch Natrium polymerisiert es sich bei 100° sehr rasch.

In einem zwei Jahre alten, nicht getrockneten Angelikaöle konnte der Vf. die Gegenwart eines weißen krystallisierbaren Körpers nachweisen, welchen er durch einfache Destillation des Öles mit Wasserdampf isolierte. Dieser Körper bleibt als nichtflüchtiger Rückstand zurück, er ist sauerstoffhaltig, ist in dem Öle aber in so geringer Menge vorhanden, daß es bis jetzt unmöglich war, seine chemische Natur genau zu bestimmen. Wahrscheinlich ist er ein Hydrat des Terebangelens. (C. r. **93.** 1146—48. [26.*] Dez. 1881.)

R. W. Atkinson und **H. Yoshida**, Über *Pfeffermünzcampher (Menthol) und einige seiner Derivate.* Der Pfeffermünzcampher ist gewöhnlich mit organischen Substanzen verunreinigt, welche neben ihm in der Pflanze enthalten sind. Durch wiederholte Destillation, Abpressen zwischen Fließpapier etc. erhielt Vf. Menthol, welches bei 42,2° schmolz, bei 40,3° wieder erstarrte und bei 212° (korr.) siedete. MORIYA (**81.** 72 und 359) hat gezeigt, daß das *Menthol* beim Erhitzen mit Chromsäuremischung auf 120° ein bei 204° siedendes Öl von der Zusammensetzung des Menthons, $C_{10}H_{18}O$, giebt. Vf. hat diesen Versuch im großen wiederholt. Durch mehrmalige Behandlung mit frischer Oxydationsmischung wurde ein Produkt mit dem Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +21°$ erhalten. Das *Menthon* ist eine farblose, leicht bewegliche, neutrale, in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Bei wiederholter Behandlung mit Chlorzink wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, doch in so geringer Menge, daß er nicht genau untersucht werden konnte. Wenn eine Lösung von Menthon in Petroleum mit Natrium erhitzt und das Produkt durch Kohlensäure zersetzt und hierauf mit Wasser geschüttelt wird, so scheiden sich aus der wässerigen Lösung, nachdem dieselbe rasch von der aufschwimmenden Ölschicht getrennt und bei Seite gesetzt wird, kleine Krystalle von Menthol aus. Letzteres steht demnach zu dem Menthon in einer ähnlichen Beziehung, wie das Borneol zum Campher. Das auf diese Weise aus dem Menthon erzeugte Menthol schmilzt bei 42,2° und besitzt ein Rotationsvermögen von —39°. Die Vff. bestimmten ferner das spez. Rotationsvermögen, das spez. Gewicht, den Ausdehnungskoëffizienten und die Molekularrefraktion des Menthons. Letztere beträgt unter Annahme der BRÜHL'schen Zahlen für C, H und O 75,3. Der berechnete Wert ist 75,1, da die Kohlenstoffatome nicht doppelt gebunden sind. Die Vff. stellten ferner das Menthon $C_{10}H_{18}$ durch Erhitzen von Menthol mit Chlorzink dar. Das Rohprodukt wurde sorgfältig fraktioniert und mit Natrium digeriert. Es destillierte bei 167,4°. Sein spez. Rotationsvermögen, sein spez. Gewicht und sein Expansionskoëffizient wurden bestimmt. Die Molekularrefraktion ist gleich 74,045 (ber. unter Annahme einfach gebundener Kohlenstoffatome 71,82), oder wenn man ein Paar Kohlenstoffatome als doppelt gebunden annimmt 73,82. Das Menthon ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit, ziemlich leicht löslich in Äther und Alkohol, noch leichter in Benzol, Terpentinöl und Petroleum; in der Farbe ähnelt es dem Cymol; rauchende Salzsäure giebt $C_{10}H_{19}Cl$. Durch Erhitzung des Menthols mit Jodwasserstoffsäure, Destillation, Behandlung mit Natronlauge, Natrium etc. erhielt man einen Kohlenwasserstoff, welcher der Hauptsache nach aus $C_{10}H_{16}$ mit geringer Beimengung von $C_{10}H_{18}$ oder $C_{10}H_{20}$ zu bestehen schien. Die Vff. bestimmten weiter das spez. Volum dieser Menthonderivate, erhielten aber wenig übereinstimmende Zahlen; sie schließen mit einigen Bemerkungen über die Konstitution des Menthols. Auf Grund der obigen Versuche nehmen sie an, daß eine große Ähnlichkeit in der Konstitution zwischen Campher und Menthon besteht. Durch Einwirkung von Chlorzink auf Campher erhält man Cymol, und aus Menthon einen Kohlenwasserstoff, welcher 2 Atome Wasserstoff mehr als das Cymol enthält. Sie geben folgende Strukturformeln:



Menthol — Menthon — Menthen — Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$.

Diese Formeln erhalten eine große Wahrscheinlichkeit durch ihre Beziehungen zu der KÉKULE'schen Campherformel. Die Vff. beabsichtigen, die Einwirkung von Salpetersäure

auf Menthol zu studieren. (Chem. N. **44.** 283—84. 9. [1.] Dez. 1881. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **41.** 49—56.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, Über die *Einwirkung des Elektromagnets auf verschiedene Mineralien und seine Anwendung behufs mechanischer Trennung derselben.* Es wurden vor allem eine Reihe von Mineralien mit einem Elektromagnet behandelt und die unter gleichen Bedingungen extrahierten Mengen gewogen, ferner wurden die Normaldistanzen gemessen. unter welchen eine Attraktion der verschiedenen Mineralpulver noch stattfindet, und schliefslich künstliche Mischungen von Mineralien gemacht und dieselben zu zerlegen gesucht. Auf diese Art liefs sich eine Art Skala der Attraktionsfähigkeit verschiedener Mineralien aufstellen, welche zeigt, dafs nicht der absolute Gehalt an Eisen mafsgebend ist, indem sehr eisenreiche Sulfide (Schwefelkies), dann schwefelsaure und phosphorsaure Eisensalze nur sehr geringe Attraktionsfähigkeit zeigen, welche die Oxyde, Carbonate und Silicate in hohem Grade aufweisen.

Die verschiedene Attraktionsfähigkeit der Mineralien läfst sich nun zur mechanischen Trennung natürlicher Mineralgemenge benutzen, und leistet sie erstens einmal, um Mineralien zur spezifischen Gewichtsbestimmung, Analyse etc. zu reinigen, unschätzbare Dienste, zweitens erlaubt sie auch sehr oft eine vollkommene Isolierung von Gesteinsgemengteilen, und endlich ermöglicht sie, namentlich in Kombination mit anderen mechanischen Trennungsmethoden, in vielen Fällen eine wenn auch nur approximative Schätzung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung. Es dürfte daher die Anwendung des Elektromagnets der Mineralogie und Petrographie grofse Dienste leisten. (Wien. Anz. 1882. 14—15. [19.*] Jan. Gratz.)

Emil Venator, *Vorkommen und Gewinnung von Strontianit in Westfalen.* (B.- u. H.-Z. **41.** 1—4 und Fortsetzungen. 6. Jan.)

P. Hautefeuille und **J. Margottet,** Über die *Kieselsäure und Lithiumsilikate.* Im vorigen Jahre (**80.** 217) hat Hautefeuille zwei Lithiumaluminiumsilikate beschrieben, in welchen das Lithion die Rolle des Kali oder Natron spielt. Die Vff. haben jetzt drei aluminiumfreie Lithionsilikate dargestellt: das Monosilikat, $SiO_2,2LiO$, das Disilikat, SiO_2,LiO und das sehr saure Silikat, $5SiO_2,LiO$. Die beiden ersteren sind durch Säuren angreifbar, das dritte widersteht selbst dem Angriffe konzentrierter Säuren; sie sind fast ebenso schwer zu schmelzen als die magnesiahaltigen Silikate; bei hoher Temperatur werden sie leicht dünnflüssig und lösen viel Gas auf, welches sie im Momente des Erstarrens wieder frei geben. Das Monosilikat, $SiO_2,2LiO$, entspricht dem Magnesiaperidot, das Disilikat dem Hypersthen und das Silikat, $5SiO_2,Li$, ist das am meisten saure unter den bis jetzt bekannten einfachen Silikaten. (C. r. **93.** 686—89. [7.*] Nov. 1881.)

Fr. Stolba, Über *Taragranaten.* Die ordinären Granaten, die von Böhmen, namentlich aus der Gegend von Meruncé, weit und breit versandt werden, bieten ein vom mineralogischen und paläontologischen Standpunkte aus sehr interessantes Material. Vf. fand darin zahlreiche, zum Teil seltene Mineralien, wie auch wertvolle Petrefakten. Zwei Muster verschiedener Herkunft enthielten in abgerundeten Zahlen:

	a	b
Reinen Pyrop	72,00	76,00 p. c.
Titaneisen (Iserin) . . .	5,30	7,70
Zirkon	0,80	0,70
Andere Mineralien (haupts. Limonit)	21,90	15,60
	100,00	100,00.

Weiter wurde gefunden: Pleonast, Augit, Amphibol, Calcit, gem. Granat, Magnesit, einzelne Körnchen Quarz, Sapphir, Topas, Turmalin, Disthen, Olivin, nebst zahlreichen interessanten Versteinerungen. (Listy chem. **6.** 16—17. Nov. 1881. Prag, Techn. Laborat. des böhm. Technik.)

Websky, *Vorkommen von Phenakit in der Schweiz.* (Berl. Monatsber. 1881. 1007 bis 1019. Nov. 1881.)

A. de Schulten, Über die *künstliche Darstellung von Analcim.* Indem der Vf. seine Untersuchungen über die Darstellung dieses Minerals fortsetzte fand er, dafs man es auch erhalten kann, indem man eine wässerige Natronlösung in geschlossenen Röhren von gewöhnlichem französischen Glase erhitzt. Mischt man Natriumsilicat und Natriumaluminat in dem Verhältnis, wie beide im Analcim vorhanden sind, indem man eine angemessene Menge Kalkwasser zusetzt, und erhitzt dieses Gemenge in einer hermetisch verschlossenen Kupferröhre auf 180° 18 Stunden lang, so bilden sich gleichfalls Krystalle

von Analcim. Das Kalkwasser spielt hierbei keine andere Rolle, als daſs es die Krystallisation der Substanz erleichtert. Denn wenn man es wegläſst, so erhält man nur sehr selten isolierte Krystalle, sondern meist Aggregate von kugelförmiger Gestalt mit rauher Oberfläche. Die alkalische Flüssigkeit, welche zurückbleibt, enthält immer eine gewisse Menge Kieselsäure und Thonerde in Lösung. Die Krystalle haben mitunter die Form eines Trapezoeders aus dem tesseralen System, bald sind es Hexaeder, am häufigsten aber Kombinationen beider. Es scheint, daſs die Trapezoeder immer dann auftreten, wenn die angewendeten Flüssigkeiten sehr konzentriert und stark alkalisch sind, und daſs unter den entgegengesetzten Bedingungen sich meist Hexaeder bilden. Bei einer mikroskopischen Untersuchung der Krystalle fand Vf., daſs sie keine der Polarisationserscheinungen zeigten, welche er an Krystallen, die in Glasröhren erhalten waren, beobachtet hatte. Sie sind durchaus ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht, selbst wenn man eine parallel zur Axe geschnittene Quarzplatte einschiebt. Während der natürliche Analcim im allgemeinen optische Eigenschaften zeigt, welche eine Gruppierung von Elementarkrystallen quadratischer Form zugeschrieben werden können, hat Vf. zwei Formen des künstlichen Minerals dargestellt, von denen die eine auf eine rhomboedrische, die andere auf eine rein kubische Gruppierung der Elementarkrystalle schlieſsen läſst. Man kann hieraus entnehmen, daſs die Elementarkrystalle des Analcims in ihren Elastizitätsaxen geringe Verschiedenheiten zeigen, welche genügend sind, ihr optisches Verhalten zu modifizieren, ohne daſs doch die groſsen Krystalle, welche durch deren Gruppierung resultieren, aufhören, die äuſseren Formen des Tesseralsystems zu zeigen. (C. r. **94**. 96—97. [9.*] Jan.)

K. Seubert und **G. Link**, *Analysen einiger Pfahlbau-Nephriten.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 219—21. 11. [2.] Febr. Tübingen.)

Emil Pfeiffer, Über *Glauberit, Douglasit und Afterkrystalle von Westeregeln.* (Arch. Pharm. [3.] **19**. 430—33. Dez. 1881. Jena.)

F. Wethered, Über die *Einwirkung zerfallender organischer Substanzen auf die Steinkohlenperiode.* (Chem. N. **44**. 258. 25. [17.] Nov. 1881. London, Chem. Soc.)

C. Bischof, *Gediegenes Blei im Thone.* Bekanntlich ist das Blei, das teils mit Sauerstoff, teils mit Schwefel verbunden als Bleiglanz und in einigen zusammengesetzten Verbindungen vorkommt, bis jetzt sehr selten gediegen gefunden worden. Man hat metallisches Blei bisher angetroffen, nur undeutlich krystallinisch oder draht- und haarförmig, in ästlicher und dentritischer Bildung.

Interessant ist daher — wiewohl man bereits gediegenes Blei in einem Thonsteine zu Murcia in Carthagena aufgefunden hat — ein vorliegendes Handstück eines steinharten, bläulichgrauen, in der Steinkohlenformation vorfindlichen Thones, das der Vf. der freundlichen Aufmerksamkeit der Joh. Dav. Starck'schen Bergwerksverwaltung in Tremosna bei Pilsen in Böhmen verdankt. Das Blei ist hier in Form sehr dünner, mehr oder weniger unregelmäſsig viereckiger Täfelchen abgelagert an einer Ablösungsfläche des vielfach zerklüfteten und sonst recht dichten Thones. Dieselben weisen einzelne leise dentritische Zeichnungen auf und bei ziemlich leichtem Durchschneiden mit einem Messer auf der Schnittfläche metallischen Glanz.

Wird ein solches abgeschabtes Täfelchen mit rauchender Salpetersäure behandelt, so löst sich das Pulver leicht darin und vollständig nach Zusatz von destilliertem Wasser. Schwefel war nicht oder nur in geringen Spuren in der Lösung nachzuweisen; dagegen schied sich an eingetauchter Zinkstange das Blei bartförmig aus. Vor dem Lötrohre lieſs sich auf Kohle das Blei durch den gelben Beschlag mit weiſsem Rande und als weiches Metallkorn deutlich bestimmen. (Dtsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. Als Sep.-Abdr. im Dez. 1881. Wiesbaden.)

E. Reichardt, *Chemische Untersuchung von zwei Proben Torfmoor aus Bad Steben bei Hof.* Die Analyse ergab unter anderem, daſs das Stebener Bademoor sehr reich an Eisen- und Schwefelverbindungen ist, ferner ergab sich ein Gehalt an Ammoniak und Methylamin, sowie das Vorkommen einer paraffinähnlichen, leicht schmelzbaren Substanz, ähnlich wie beim Marienwerder Moor. Durch Destillieren mit Schwefelsäure wurde Ameisensäure, Essigsäure und eine Spur Buttersäure mit übergeführt. (Arch. Pharm. [3.] **19**. 424—28. Dez. 1881. Jena.)

T. E. Thorpe, *Beiträge zur Kenntnis der Mineralwässer von Yorkshire.* (Journ. Chem. Soc. **39**. 497—516. Okt. 1881.)

J. S. Karcewsky, *Analyse der Mineralwässer von Beserow.* Von den anfangs der Sechziger Jahre in Ruf gekommenen vier Mineralwasserquellen zu Beserow (bei Charkow) sind nur mehr zwei übrig geblieben, die ihrer Zusammensetzung nach der Bouchon-Quelle zu Spaa so nahe stehen, wie keine zweite Quelle Europas. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 383 bis 387. Mai. [7. Febr.] 1881. Charkow.)

R. Bensemann, *Analyse der Mineralquelle Kammin.* In der Stadt Kammin in Pom-

mern wird ein neues Soolbad errichtet und soll Mai oder Juni d. J. dem Betriebe übergeben werden. Eine Analyse der Soole ergab in 100 Gewtln.:

Schwefelsaures Calcium	0,2070	Kohlensaures Calcium	0,1754
Brommagnesium	0,0350	Kohlensaures Magnesium	0,2019
Jodmagnesium	0,0006	Kohlensaures Strontium	Spuren
Chlorcalcium	1,4588	Kohlensaures Eisen	0,0241
Chlorkalium	0,1574	Kohlensaures Mangan	0,0064
Chlornatrium	29,0046	Kieselsäure	0,0065
Chlorlithium	0,0050	Thonerde	0,0026
Chlormagnesium	0,5534		31,8407
Phosphorsaures Calcium	0,0020		

Die Soole enthielt Schwefelwasserstoff und freie Kohlensäure in geringer, nicht bestimmter Menge. (Rep. anal. Chem. 1. 374. Mitte Dez. 1881. Stettin.)

E. Egger, *Analyse der Schwefelquelle zu Seon in Oberbayern.* Das frühere Kloster und nunmehrige Mineralbad Seon liegt auf einer kleinen Insel des dem Chiemsee benachbarten Seoner Sees. An der nordöstlichen Seite der Insel befindet sich die Heilquelle, welche in einem 4,28 m tiefen und ca. 1,5 m breiten Schachte gefafst ist. Die Quelle besitzt keinen direkten Abflufs, sondern das Wasser mufs durch Pumpen zu Tage gefördert werden. Frisch geschöpft ist dasselbe klar, besitzt deutlichen Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff, wobei sich auch der Gehalt des Wassers an Eisen dem Geschmacke bemerkbar macht. An der Luft trübt es sich alsbald durch Abscheidung von Schwefel und Eisenoxyd und der Geruch nach Schwefelwasserstoff nimmt rasch ab, namentlich wenn das Wasser in halb gefüllter Flasche einige Zeit lang geschüttelt worden ist.

Die Temperatur der Quelle betrug am 20. Mai, an welchem Tage die Erhebungen an der Quelle selbst und die Wasserentnahme stattgefunden hatte, 6,8° C., die Lufttemperatur war 19,7° C. Das spez. Gewicht des Wassers ergab sich bei 15° C. gleich 1,00102.

	Die kohlensaure Salze berechnet als	
	Monocarbonate	Dicarbonate
Kaliumsulfat	0,0073	0,0073
Chlorkalium	0,0045	0,0045
Chlornatrium	0,7603	0,7603
Natriumcarbonat	0,0919	0,1300
Strontiumcarbonat	0,0199	0,0258
Aluminiumphosphat	0,0018	0,0018
Calciumphosphat	0,0028	0,0028
Calciumcarbonat	0,2244	0,3231
Magnesiumcarbonat	0,0493	0,0751
Ferrocarbonat	0,0045	0,0062
Mangancarbonat	0,0024	0,0033
Kieselsäure	0,0172	0,0172
Organische Substanz	0,0180	0,0180
Summe der nichtflüchtigen Bestandt.	1,2043	1,3754
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden ist	0,1711	—
Wirklich freie Kohlensäure	0,0917	0,0917
Schwefelwasserstoff	0,0005	0,0005
Summe aller Bestandteile	1,4676	1,4676.

Auf Volumina umgerechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a. die wirklich freie Kohlensäure in 1000 g Wasser 47,78 ccm
b. die halb gebundene Kohlensäure . . . . 89,16 „
c. der Schwefelwasserstoff . . . . . . 0,336 „

(Sep.-Abdr. München, M. Rieger's Universitätsbuchhandlung 1882.)

E. Filhol, Über die *Zusammensetzung des Mineralwassers der Barzunquelle von Baréges.* Im J. 1881 ist das Wasser der Barzunquelle in der Nähe von Baréges nach Luz geleitet worden, wo die Kranken, welche dieses Bad besuchen, in jeder Beziehung

angenehmer leben können als dort. Es war von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob das Mineralwasser auf diesem langen Wege irgend welche Änderung erleide oder nicht. Der Vf. hat vergleichende Analysen ausgeführt und dadurch konstatiert, daſs das Wasser in keiner Hinsicht irgend welche bemerkbare Veränderung erfährt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 546—49. Ende Dez. 1881. Toulouse.)

F. Fouqué und **Michael Levy**, *Synthetische Versuche zur künstlichen Darstellung von Meteoriten.* Unter Anwendung der Schmelzmethode, durch welche Vff. bereits früher verschiedene Mineralien auf synthetischem Wege gewonnen haben, sind sie jetzt dahin gelangt, zwei Typen krystallinischer Associationen darzustellen, welche durch ihre mineralogische Zusammensetzung und durch ihre Strukturverhältnisse analog, wenn nicht identisch mit gewissen Meteoriten sind. Der erste Typus dieser künstlichen Produkte umfaſst die Associationen, welche frei von Feldspat sind und nur aus Kieselsäure, Magnesia und Eisen bestehen; die zweite, die feldspathaltigen Produkte, analog dem Eukrit und dem Howardit. Die feldspatfreien künstlichen Meteoriten enthalten Peridot, Enstatit, Eisenoxydul und einen ausschlieſslich magnesiahaltigen Pyroxen. Alle diese Mineralien, welche durch ein lange fortgesetztes Schmelzen bei hoher Temperatur erhalten wurden, zeigen abgekürzte Formen, und ihre Association ist granitartig. Die feldspatartigen künstlichen Meteoriten enthalten Anorthit zusammen mit Pyroxen und Enstatit (Eukrit) oder mit Peridot (Howardit). (C. r. **93.** 674—75. [7.*] Nov. 1881.)

S. de Luca, Über das *Mineralwasser der Solfatare von Puzzuoli.* In einer Tiefe von 10—12 m findet man im ganzen Umkreise des alten Kraters, den man die Solfatare Puzzuoli nennt, ein Thermalwasser, welches sehr reich an Substanzen ist, die es aus den umgebenden Gesteinen aufgelöst hat. Zu der Zeit, als man an der Solfatare noch Alaun fabrizierte, bediente man sich des Wassers zur Behandlung der thonerdehaltigen Gesteine, und zu diesem Zwecke ist daselbst ein Brunnen gegraben worden, den man gut ausmauerte. Dieser Brunnen befindet sich jetzt noch in ganz gutem Zustande und liefert reichliche Mengen von dem Wasser, dessen Temperatur 52—55° beträgt. Es ist sehr klar, von scharf saurem und etwas zusammenziehendem Geschmacke, es rötet Lackmus stark, greift die gewöhnlichen Metalle schwach an und zersetzt die Carbonate unter Entwickelung von Kohlensäure. Die beim Kochen des Wassers entwickelten Dämpfe sind schwach sauer und enthalten Schwefelsäure mit einer geringen Spur Salzsäure; der Rückstand von der Destillation giebt bei starkem Erhitzen Schwefelsäure und hinterläſst eine rötliche Substanz, die Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, Magnesia etc. enthält. 1 l dieses Wassers hinterläſst einen Rückstand, welcher bei 100° getrocknet 3 g wiegt; die Dichte des Wassers bei 24° ist 1,0004. Es besitzt durchaus keinen wahrnehmbaren Geruch und entwickelt beim Kochen kein Gas, welches Kalkwasser trübt, Bleipapier schwärzt oder bei Gegenwart von nascierendem Wasserstoff Schwefelwasserstoff erzeugt. Es enthält demnach weder Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff, noch schweflige Säure, welche übrigens auch bei der Temperatur, welche das Wasser besitzt, von demselben nicht in Lösung zurückgehalten werden konnten. An gewissen Stellen der Solfatare bemerkt man aber doch einen Geruch von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, welche sich auch durch Reagentien nachweisen lassen, und an mehreren anderen Punkten beobachtet man die Entwickelung von Kohlensäure, welche man dort mit dem Namen *Mofeta* bezeichnet.

Die Schwefelsäure findet sich in dem Wasser der Solfatare nicht bloſs in freiem Zustande, sondern auch an Thonerde, Kali, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia gebunden. Es muſs bemerkt werden, daſs alles Eisen darin im Zustande von Eisenoxydul enthalten ist, erst nach längerem Stehen an der Luft läſst sich die Gegenwart von Eisenoxyd nachweisen; die reichlichen Mengen Dämpfe, welche fortwährend aus dem Thermalwasser aufsteigen und dasselbe mit einer eigenen Atmosphäre umgeben, verhindern in gewisser Weise die Höheroxydation der Ferrosalze. Das Wasser enthält auch geringe Spuren von Chloriden, die von der freien Schwefelsäure zersetzt und unter Entwickelung von Salzsäure in Sulfate umgewandelt werden; wenn man es destilliert, so läſst sich im Destillat Schwefelsäure und Salzsäure nachweisen, letztere kommt aber in sehr geringer Menge vor. Das Wasser enthält auch Arsen. Es koaguliert das Eiweiſs und verhindert die Fäulnis animaler Substanzen, z. B. Urin, Exkremente, Blut, Fleisch etc. Urin, mit dem gleichen Volum des Wassers gemischt, läſst sich viele Tage unverändert aufbewahren; Fäulnisstoffe, mit überschüssigem Wasser bedeckt, entwickeln Wochen lang keinen üblen Geruch.

Das Wasser ist in den letzten Jahren zu Bädern von 25—30° benutzt worden und hat sich bei Schmerzen in den Knieen und im Rückenmarke als sehr wirksam erwiesen; Personen, welche sich kaum stehend erhalten konnten, haben ihre volle Gelenkigkeit wieder erhalten.

Durch Abdampfen und Konzentrieren des Thermalwassers erhält man einen vollkommen gut krystallisierten Alaun, welcher auſser Thonerde, Kali und Schwefelsäure

auch noch Ammoniak, Eisenoxydul, Kalk und Magnesia enthält. In den Umgebungen von Puzzuoli befinden sich noch andere Thermalquellen, doch enthält keine derselben freie Schwefelsäure.

Das Wasser der Solfatare von Puzzuoli kann mit der Zeit eine industrielle Bedeutung gewinnen. Jedenfalls ist es bei der Fabrikation des Alauns und des Berliner Blaus zu verwenden. Für jetzt kann indes seine therapeutische Wirkung als konstatiert angesehen werden. Man braucht es in Neapel mit gutem Erfolge zu Waschungen, Bädern, Tuschen etc., bei Hautkrankheiten und skrophulösen Affektionen. Ja selbst innerlich ist es in Dosen von 15—45 g angewendet worden. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 589—92. Dez. 1881.)

Ch. Cloëz, Über das *Verhältnis von Kali und Natron in den natürlichen Wässern.* Die Versuche wurden mit den Wässern angestellt, welche nach Paris geleitet werden, sei es zum häuslichen Gebrauche oder zum Besprengen der Wege. Behufs der Analyse wurden 3 l des betreffenden Wassers in einer Platinschale zur Trockne gedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen, mit destilliertem Wasser wieder aufgenommen, der lösliche Teil mit Barytwasser behandelt, dann filtriert und eine Lösung von Ammoniumcarbonat hinzugefügt. Das Filtrat hiervon enthielt jetzt nur noch Alkalisalze. Man dampfte es von neuem zur Trockne ein, glühte den Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze unter Zusatz von Salzsäure, löste in möglichst wenig Wasser auf und versetzte mit überschüssigem Platinchlorid unter Zusatz von dem zehnfachen Volum verdünntem Alkohol. Auf diese Weise kann man sicher sein, daſs alles Kalium nach 24 Stunden vollkommen ausgeschieden ist. Das Kaliumplatinchlorid wurde abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und das Natrium darin in bekannter Weise bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Zahlenkolumne giebt das Gewicht des Verdampfungsrückstandes 160°, die zweite das des Kali, die dritte das des Natron; alle bezogen auf 1 l Wasser. Eine vierte Kolumne endlich enthält das Verhältnis des Kali zum Natron, wenn letzteres gleich 100 gesetzt wird.

	Trockenrückstand	Kali	Natron	$K_2O:100Na_2O$
Wasser der Seine, geschöpft:				
im Port-à-l'Anglais . . .	0,207 g	0,0014 g	0,0059 g	23,72 g
am Pont d'Austerlitz . . .	0,298	0,0012	0,0063	19,04
bei der Pompe à feu de Chaillot .	0,261	0,0015	0,0094	15,95
bei der Maschine von St.-Quen .	0,259	0,0030	0,0109	27,61
Wasser der Marne, geschöpft:				
bei Saint-Maur	0,319	0,0019	0,0070	27,14
bei den Maschinen von St. Maur .	0,332	0,0025	0,0112	22,32
Wasser des Dhuis, geschöpft:				
an der Quelle	0,288	0,0005	0,0066	7,57
oberhalb des Reservoirs von Ménilmontant	0,260	0,0006	0,0078	7,68
Wasser der Vanne, geschöpft:				
oberhalb der Fabrik von Marlay-le-Roi.	0,235	Spuren	0,0053	7,68
aus dem Reservoir von Moutrouge	0,221	Spuren	0,0064	7,68
Quellen von Cochepie	0,256	0,0008	0,0048	16,66
Quellen im Norden:				
Wasser von Chaudron . . .	2,821	0,0885	0,1196	73,99
Wasser von Grand-Rigoles . .	3,050	0,1320	0,1800	73,33
Wasser von Saint-Martin . .	2,439	0,0167	0,1095	15,25
Wasser von Morin	4,748	Spuren	0,0790	„
Wasser von Moussins . . .	1,936	Spuren	0,0842	„

Diese Resultate zeigen, daſs das Kali mit einigen Ausnahmen höchstens $^1/_5$ der ganzen Alkalimenge beträgt (Kali 25, Natron 100) und daſs, wenn der allgemeinen Annahme zufolge, das Kali aus Feldspaten stammt, für das Natron ein anderer Ursprung gesucht werden muſs, denn es ist erwiesen, daſs die natronhaltigen Gesteine nicht stärker durch

die Atmosphärilien angegriffen werden, als die kalihaltigen. Nun läfst sich die verhältnismäfsig grofse Menge Natron in den untersuchten Wässern dadurch erklären, dafs bei der Mehrzahl der vom Vf. ausgeführten Analysen das Gewicht des in dem Wasser enthaltenen Chlors fast genau proportional ist mit dem Gewichte des Natrons, und dafs letzteres also als Chlornatrium in dem Wasser enthalten ist; da das Chlornatrium aber nicht aus dem Regenwasser stammt, so mufs man annehmen, dafs sämtliches Erdreich, mit Ausnahme vielleicht der granitischen Böden, mit Kochsalz imprägniert ist; das Kali dagegen würde sich nur in den Kalk- und Mergelschichten finden. Vf. führt dies in den untersuchten Wässern einzeln aus. (C. r. **94.** 41—44. [2.*] Jan.)

Kleine Mitteilungen.

Blei- und Silber-Produktion Deutschlands, nach einem Berichte von Landsberg.

Produktion in 1880	Blei kg	Glätte kg	Silber kg
Stolberger Gesellschaft	13 974 798	17 100	20 731
Rheinisch Nassauische Gesellschaft . . .	8 611 260		9 760
Mechernicher Bergwerksverein	20 275 222		5 948¾
Commerner Bergwerksverein	2 120 462		652¾
A. Poensgen und Söhne	2 900 000		1 805½
Walther-Croneckhütte bei Rosdzin, Oberschlesien	5 257 500	350 700	3 858
Friedrichshütte bei Tarnowitz	7 436 400	775 500	5 865
Rothenbacher Hütte im Siegerland . . .	56 600		1 026
Mansfelder Gewerkschaft	—		51 586
Oberbergamt Clausthal (Oberharz) . . .	9 727 200		24 913
Oberbergamt Clausthal (Unterharz) . . .	431 700	1 525 100	3 392
Remy Hoffmann (Emser Hütte) . . .	6 394 850	55 000	6 381
Goldschmidt (Braubacher Hütte) . . .	2 069 250		3 131
Oberhüttenamt Freiberg	6 107 350	59 950	44 658
	85 362 592	3 283 350	183 708
	88 645 942		
		Im Vorjahre	
	82 624 863	3 009 600	177 871
	85 634 463		

Die Bleiproduktion Nordamerikas betrug 1880 an 97 800 t gegen 92 780 t im Vorjahre und die ganze Bleiproduktion der Welt 1880 etwa 430 000 t, im Vergleiche zu 1876 mehr 75 000 bis 80 000 t oder annähernd 20 000 t pro Jahr. Infolge des Aufschwunges des nordamerikanischen Bleigeschäftes gegen Ende 1879 hatte sich der Preis des Metalles auch in Europa wesentlich gebessert und erreichte diese Besserung ihren Höhepunkt im Januar 1880, wo der Preis pro Prozent Kilogramm 35—36 M. loco Stolberg betrug. Im Februar trat wieder die fallende Konjunktur ein und ein Versuch, die Preise durch Zusammenwirken der Fabrikanten Deutschlands und anderer Länder aufrecht zu erhalten, scheiterte und nun ging es schnell abwärts bis zu einem Preise von 27,50—28 M. Ende 1880. Den niedrigsten aller Preise hatte das Blei im Laufe des Jahres 1879 zu 24—25 M.

Von der obigen Silberproduktion des Jahres 1880 sind etwa 20 p. c. aus ausländischen Erzen gewonnen gegen 25 p. c. im Vorjahre. Die Fluktuationen im Silberpreise waren im J. 1880 nicht sehr bedeutend; man bezahlte das Kilogramm Feinsilber im Minimum etwas über 152 M. und im Maximum etwas unter 155 M.

Zink teilte das Schicksal des Bleies, indem seine Notirung im Anfange des Jahres 1880 noch etwas über diejenige hinausging, welche es in der mit der Mitte des Jahres 1879 eingetretenen Wendung zum Bessern erreicht hatte, ferner, indem es wie das Blei im J. 1880 fortwährend herabsank und am Ende des Jahres am niedrigsten stand. Der Preis war zu Anfang des Jahres 40—42 M., am Ende desselben 32 M. und noch etwas darunter. (B.- u. H.-Ztg. **40.** 393—94. 14. Okt. 1881.)

Über die stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte der Fäces und ihren Einfluſs auf die Gestaltung der Verdauungskoeffizienten, von O. KELLNER. Unter obigem Titel hat G. KENNEPOHL im Journal für Landwirtschaft **29.** 145—153 einige Untersuchungen publiziert, welche einer von mir beobachteten und in zwei kurzen Notizen mitgeteilten Gesetzmäſsigkeit zu widersprechen scheinen. Die eine jener Notizen übergab ich der Öffentlichkeit in einem Vortrage in der Sektion für landw. Versuchswesen bei Gelegenheit der Naturf.-Vers. in Baden (Landw. Vers.-Stat. **24.** 434—437). Die andere war eine vorläufige Mitteilung in BIEDERMANN's Centralblatt für Agrikulturchemie (9. Jahrg. 1880. 763—765). Der Charakter dieser Mitteilungen verbot eine ausführliche Darlegung des gesamten Zahlenmateriales von selbst, weshalb ein Einwand, die „Konsequenzen seien aus den beigebrachten Analysen nicht ersichtlich", wohl nicht am Platze ist.

Die vermeintliche Depression in der Verdauung des Rauhfutter-Rohproteïns soll nach KENNEPOHL's Ansicht immer dann auftreten, wenn durch Beigabe stickstoffarmer Stoffe das Nährstoffverhältnis des Gesamtfutters über das des Rauhfutters hinaus erweitert wird. Diese Auffassung ist neu und entbehrt der experimentellen Begründung, wie z. B. ein Blick in E. WOLFF's „Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere" (Berlin 1876. S. 227) lehrt. Die kritische Zusammenstellung der vorhandenen Untersuchungen ergiebt unzweifelhaft, daſs über ein ziemlich bestimmtes und für alle Rauhfutterarten gleiches Nährstoffverhältnis (1 : 8) hinaus in der Regel die vermeintliche Depression beobachtet wird *. Nach KENNEPOHL's irrtümlicher Auffassung würden z. B. Wurzelgewächse, zu Stroh gefüttert, niemals eine Depression hervorrufen können. Mein Kritiker hält weiter die bisherige Erklärung für die Depression der Proteïnverdauung für „ohne Zweifel die denkbar richtigste"; diese Erklärung war freilich nur „auf eine Annahme gegründet" und diese Annahme schwebte in der Luft, weil „die in dieser Richtung angestellten maſsgebenden Untersuchungen sich nur auf Wiesenheufütterung beziehen. Es war deshalb von vorn herein nicht ausgeschlossen", daſs die bezeichnete Annahme falsch sei und daſs damit auch die Erklärung für jenen vermeintlichen Prozeſs, welche mein Kritiker kurz vorher für „ohne Zweifel die denkbar richtigste" hingestellt hatte, auf einem Irrtum beruhe. Trotz dieser Ausführungen behauptet KENNEPOHL im Verlaufe seiner Abhandlung wiederholt, daſs meine Erklärung allen „Erfahrungen" widerspreche.

Befremden muſs es fernerhin, daſs KENNEPOHL unter „stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukten der Fäces" etwas ganz anderes versteht, als die Begründer unserer Fütterungslehre. HENNEBERG (Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütter. der Wiederkäuer 2. Hft. 1864. 364 u. 365) zählt „unter den aus dem Stoffwechsel herrührenden Nebenbestandteilen des Kotes" Eiweiſsstoffe, Ammoniak, Mucin und Epithel auf; G. KÜHN (Journ. f. Landw. 2. Folge **2.** 4) rechnet letztere beiden ebenfalls in deutlichster Weise zu den „Stoffwechselprodukten"; dasselbe geschieht in den Schriften E. WOLFF's (Die Ernährung der landw. Nutztiere 1876. S. 43) etc. Dazu kommt ferner, daſs in meiner ersten Mitteilung der Nachweis erbracht ist, daſs die Fäces der Pflanzenfresser viel beträchtlichere Mucinquantitäten enthalten, als bisher angenommen wurde. Aus meiner zweiten Abhandlung zitiert KENNEPOHL weiterhin wörtlich, daſs ich für je 100 g verdauter, beliebig zusammengesetzter organischer Substanz ein Quantum „stickstoffhaltiger Sekrete" in den Fäces in Rechnung stellen will **. Nichts destoweniger identifiziert mein Kritiker stets die stickstoffhaltigen Gallenstoffe mit den stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukten und bedenkt nicht, daſs die ersteren nur einen geringen Bruchteil der letzteren repräsentieren. Er bestimmte in den Fäces von 13 Fütterungsversuchen die Stickstoffmengen, welche in Gallenbestandteilen den Fäces beigemischt sind und berechnet sodann, ob diese Quantitäten zur Deckung der jeweilig beobachteten Depression ausreichen. Dieser Mühe experimenteller Untersuchungen hätte er sich nicht zu unterziehen brauchen; denn eine einfache Rechnung mit den früher von Anderen oder mit den von mir selbst ermittelten Zahlen würde ihn zu demselben Resultate geführt haben, welches er aus seinem Materiale abstrahiert.

Bezüglich der in Gallenstoffen in die Fäces übergehenden Stickstoffmengen habe ich aus meinen Zahlen geschlossen, daſs dieselben in einem annähernd geraden Verhältnisse zu der in

---

* Die von mir gegebene Erklärung für die Depression der Proteïnverdauung modifiziert natürlich auch diese Folgerungen. Tritt für ein bestimmtes Quantum verdauter Substanz eine bestimmte Menge stickstoffhaltiger Sekrete in den Fäces aus, so wird diese letztere, da sie sehr klein ist, nur dann die Verdauungskoëffizienten für das Rohproteïn beeinflussen können, wenn das Gesamtfutter sehr wenig verdauliches Proteïn enthält. Im Einklange mit den obigen Folgerungen WOLFF's kann sich also nach meiner Erklärung die vermeintliche Depression bei engerem Nährstoffverhältnisse weniger bemerklich machen als bei weiterem.

** In meiner Mitteilung auf S. 764 (a. a. O.) heiſst es wörtlich: . . . man wird zu der Annahme gedrängt, daſs die Menge von 0,3—0,5 g Stickstoff demjenigen Quantum stickstoffhaltiger Sekrete entspricht etc. KENNEPOHL hingegen schiebt mir ein Quantum von 0,3—0,5 g stickstoffhaltiger Sekrete unter.

jedem speziellen Falle verdauten Trockensubstanz steht*. Bei der Kleinheit der hierbei in Betracht kommenden Werte werden Schwankungen in den einzelnen Ergebnissen stets vorkommen, weil die Methoden der Untersuchung nicht die erforderliche Schärfe besitzen, auch der Gehalt der Fäces an Chlorophyll geringe Unterschiede bedingen kann. Zumeist handelt es sich um Werte von noch nicht $^2/_{10}$ p. c. Stickstoff (in den wasserfreien Fäces). Dabei werden diese $^2/_{10}$ p. c. durch Addition von 2—3 Analysen-Resultaten gewonnen. Ich glaube mich deshalb vollständig auf dem Boden naturwissenschaftlicher Forschung und auf einem viel betretenen Wege zu befinden, wenn ich diese Schwankungen und Fehler dadurch zu eliminieren suche, daſs ich die Ergebnisse verschiedener Versuche unter einem einheitlichen Gesichtspunkte ordne und aus verschiedenen Gruppen die Durchschnittswerte ziehe. Finde ich nun, daſs diese verschiedenen Gruppen ein gleiches Ergebnis liefern, so hat niemand ein Recht, diese Übereinstimmung als eine zufällige hinzustellen. KENNEPOHL freilich geht einen anderen Weg: er vergröſsert meine auf Prozente berechnete Zahlenwerte, indem er dieselben auf 10 000 Teile verdaute Trockensubstanz bezieht. Die Differenzen sehen dann natürlich 100 Mal gröſser aus, als in meinen Zusammenstellungen und könnten ja leichtlich noch gröſser gemacht werden. Ob nun die von mir oder die von meinem Kritiker befolgte Methode vorzuziehen sei, das zu entscheiden, bleibt Jedem überlassen.

Wenn aber KENNEPOHL die Ergebnisse seiner Untersuchungen mit meinen Folgerungen in Beziehung setzen wollte, so hatte er die Pflicht, auch meine Methode auf seine Zahlen in Anwendung zu bringen, anderenfalls sich nur darauf zu beschränken, die Unrichtigkeit meiner Methode nachzuweisen. Jedoch weder einen Grund gegen meine Berechnung der Durchschnittswerte hat er anzuführen, noch auch unterzieht er sich der Mühe, seine Resultate in eine mit den meinigen vergleichbare Form zu bringen. Deshalb sehe ich mich veranlaſst, diese Berechnung (s. nächste Nummer) nachzutragen. (Schluſs folgt.)

* Die Ausdrücke „annähernd gerades Verhältnis“ und „annähernd proportional“ habe ich in jeder meiner beiden Mitteilungen gebraucht.

Inhalt: Armstrong, H. E., Substitutionsgesetze in der Naphtalinreihe 178. — Atkinson, R. W., und H. Yoshida, Pfeffermünzcampher 184. — v. Barth, L., und M. Kretschy, Zur Pikrotoxinfrage 180. — Bensemann, R., Mineralquelle Kammin 186. — Bischof, C., Gediegenes Blei im Thone 186. — Busse, E., Jodwismuttrimethylamin 181. — Cazeneuve, P., Molekulare Verb. des Camphers mit Aldehyd 177. - Chastaing, Komplexe Funktion des Morphins und seine Umwandlung in Pikrinsäure 179; Pilocarpin 182. — Cloëz, Verhältnis von Kali und Natron in den natürlichen Wässern 189. — Dölter, C., Benutzung des Elektromagnetes in der Chemie 185. — Egger, E., Schwefelquelle zu Seon in Oberbayern 187. — Filhol, E., Mineralwasser der Barzunquelle von Barèges 187. — Fischer, E., Caffeïn und Theobromin 179. — Fouqué, F. und M. Levy, Künstliche Darst. von Meteoriten 188. — v. Gerichten, E., und H. Schrötter, Kenntnis des Morphins 180. — Gerrard, A. W., Extraktion des Atropins 180. — Haberland, W., Jodwismutmethylamin; Jodwismuttetramethylammonium 181. — Haller, A., Kohlensäureäther des Borneols 177; Öl von Satureja montana 182. — Hautefeuille, P., und J. Margottet, Kieselsäure und Lithiumsilicate 185. — Jahns, E., Galangin und Alpinin 179. — Karcewsky, J. S., Mineralwässer von Beserow 186. — Kellner, O., Über die stickstoffhalt. Stoffwechselprodukte der Fäces u. ihren Einfluſs auf d. Gestaltung der Verdauungskoeffizienten 191. — Kraut, K., Jodwismutverbb. organ. Basen 181. — Kutscherow, M., Oxydat. der Chols. 179. — Ladenburg, A., Geschichte des Atropins 179. — Landberg, Blei- u. Silberprodukt. Deutschl. 190. — Liebermann, C., u. A. Bollert, Anthramin 179. — Luca, S. de, Mineralwasser der Solfatare von Puzzuoli 188. — Merling, G., Jodwismutverbb. organ. Basen 181. — Miller, O., Dibromnaphtochinon 179. — Naudin, Angelikaöl 183. — Neugebauer, E., Jodwismutanilin etc. 181. — Oechsner, W., Homonicotiansäure 179. — Pfeiffer, E., Glauberit, Douglasit und Afterkrystalle von Westeregeln 186. — Reichardt, E., Torfmoor aus Bad Steben bei Hof 186. — Ritthausen, H., Eiweiſskörper der Hanf- und Ricinussamen 182. — Römer, H., Anthracylamin 179. — Rousseau, G., Zweiatomiger Alkohol von β-Naphtol 178. — Schlösser, E., Jodwismutdimethylamin 181. — Schulten, A. de, Künstliche Darstell. von Analcim 185. — Seubert, K., und G. Link, Pfahlbau-Nephrite 186. — Smith, W., und T. Takamatsu, Phenylnaphtalin 178; Sulfosäuren vom Isodinaphtyl 178. — Stolba, F., Taragranaten 185. — Thorpe, F. E., Mineralwässer von Yorkshire 186. — Venator, E., Strontianit in Westfalen 185. — Websky, Phenakit in der Schweiz 185. — Wethered, F., Einw. zerfallender organ. Substanzen auf die Steinkohlenperiode 186. — Wood, C. H., und E. L. Barret, Verbind. von Chinin und Chinidin 180.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig. Soeben erschien:

F. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie. 10. Lieferung. Vollständig in **14** Lieferungen à 3 Mark.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 13. **Chemisches Central-Blatt.** 29. März 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Konrad Bötsch, *Unvollkommene Verbrennung von Gasen.* Auf Veranlassung von Lothar Meyer hat der Vf. Gasgemenge in Verhältnissen von 1 Vol. Kohlenoxyd : 1 Vol. Knallgas bis 1 Vol. Kohlenoxyd : 6 Vol. Knallgas unter drei verschiedenen Bedingungen nämlich: 1. bei stark vermindertem Drucke, 2. bei 100° C. (Wasserdampf) und 3. bei 180° C. (Anilindampf) verbrannt und dann auch weiter noch die Verbrennung von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff in den Kreis seiner Untersuchung gezogen. In der vorliegenden Arbeit beschreibt er zuerst die Vorarbeiten zu den Versuchen, welche bezwecken, den dazu konstruierten Apparat auf seine Brauchbarkeit zu prüfen; ferner Durchführung, Ablesung und Berechnung der Analysen und dann die Versuche selbst, auf deren Einzelheiten hierdurch verwiesen sei. Die erste Versuchsreihe ergab, daſs bei der Verbrennung unter stark vermindertem Drucke das Verhältnis der Kohlensäure und des Wasserdampfes in den Verbrennungsprodukten mit der Menge des vorhandenen Kohlenoxydes sehr wenig veränderlich ist, so lange das vorhandene Kohlenoxyd die Hälfte oder mehr des Wasserstoffgehaltes der Mischung beträgt. Aus den bei erhöhter Temperatur angestellten Versuchen läſst sich ableiten, daſs die Affinität des Kohlenoxydes zum Sauerstoffe bei der Explosion von Kohlenoxyd-Knallgasgemischen unter erhöhter Temperatur gröſser ist, als bei gewöhnlicher: dem entsprechend ändert sich auch die Affinität des Wasserstoffes zum Sauerstoffe. Die zweite Versuchsreihe mit Chlor führte zu dem Resultate, daſs bei Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff erst dann Sauerstoff verbrennt, resp. sich erst dann Wasser bildet, wenn die vorhandene Quantität Chlor nicht hinreichend ist, sich mit der Menge Wasserstoff im Gase zu Chlorwasserstoff zu verbinden. Bei der chemischen Wirkung des Lichtes bildet sich unter allen Bedingungen nur Salzsäure. Nach den thermochemischen Untersuchungen von J. Thomsen beträgt die Verbrennungswärme von 1 Atom oder 1 Gewtl. Wasserstoff zu H_2O 34100 cal, und von 1 Atom Wasserstoff zu ClH 22 000 cal, sie steht also nahezu im Verhältnisse von 3 : 2. Wäre diese Verbrennungswärme ein wirkliches Maſs der Affinität, so dürfte man erwarten, daſs bei Entzündung eines Gemisches von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff sich mehr Wasser als Salzsäure bilden würde. Nach des Vf's. Beobachtungen entsteht aber gar kein Wasser, so lange Chlor vorhanden ist. Diese Thatsache steht im geraden Widerspruche zu der Lehre, nach welcher stets diejenigen Umsetzungen eintreten sollen, welche die gröſste Wärmemenge erzeugen, einer Lehre, welcher auch zahlreiche andere Thatsachen entgegenstehen. (Lieb. Ann. **210.** 207—45. Ende Dez. 1881. Tübingen.)

W. N. Hartley, *Beziehungen der Molekularstruktur der Kohlenstoffverbindungen zu deren Absorptionsspektren.* (J. Chem. Soc. **41.** 45—49. Febr.; C.-Bl. 1881. 84.)

E. J. Maumené, Über die *Theorie der Formiate.* Auszug aus einem Briefe. Berthelot spricht sich, indem er das Interesse, welches sich an die Untersuchungen von Riban über die Formiate knüpft, hervorhebt, folgendermaſsen aus: „Man weiſs, daſs die Autoren sich in den meisten Fällen darauf beschränken, durch eine Gleichung diejenigen Umwandlungen bei einem chemischen Prozesse auszudrücken, an welche sich ein haupt-

sächliches Interesse knüpft, ohne sich mit den gleichzeitig verlaufenden Reaktionen zu beschäftigen. Die Arbeiten, welche die Gesamtheit der Reaktion klar zu legen bestrebt sind, begegnen meistens einem gewissen Vorurteile, aber dennoch ist in der Chemie nicht das Aufstellen schematischer Gleichungen, sondern die Kenntnis der wahren Reaktionen die Hauptsache. Diese Kenntnis wird nur dann eine vollständige sein, wenn man die ganze Kette der in einander greifenden Metamorphosen überblickt, welche alle bei dem Vorgange auftretenden Produkte umfaſst".

Mit Bezug auf diesen Ausspruch weist Maumené darauf hin, daſs er sich nunmehr bereits seit dem Jahre 1864 mit Arbeiten dieser Art beschäftigt. Er sieht sich deshalb veranlaſst, für diejenigen, welche seine „*Allgemeine Theorie*" (65. 51) nicht kennen, zu zeigen, welche Hilfsmittel dieselbe gegenüber den anderen Theorien gewährt. Zu diesem Zwecke wiederholt er wörtlich das, was er über die drei Versuche von Riban gesagt hat.

Zersetzung von ameisensaurem Kupfer.

$$\text{(M)}\quad n = \frac{40}{37} = 1{,}08, \text{ oder rund } 1{,}00;\ C_2HO_3 + CuO = C_2O_4 + Cu + H.$$

So muſs es sein, und so ist es auch: die Einwirkung der Wärme auf das ameisensaure Kupfer, wenn das Salz wasserfrei ist. Riban hat aber nicht mit diesem Salze allein gearbeitet. Er hat die Zersetzung desselben in Wasser studiert, welche dabei eine wichtige Rolle spielt. Dieselbe läſst sich durch folgende Gleichung berechnen:

$$\text{(M)}\qquad n = \frac{77{,}5}{9} = 8{,}61;$$

d. h., das Kupferformiat verbindet sich zuerst mit fast 9HO. Dieses Formiat, welches innerhalb gewisser Temperaturgrenzen existiert, zersetzt sich progressiv, zuerst, daſs es sich zu 3HO reduziert etc.; aber wenn dieses Wasser nicht bald verdampfen kann, wie bei den Experimenten von Riban, so hat man:

$$\text{(M)}\quad \begin{cases} n = \dfrac{155{,}0}{77{,}5} = 2{,}00 \\ 2C_2HO_3,CuO + C_2HO_3,CuO,(HO)_{8,61} \\ \quad = C_2HO_3(CuO)_3 + 2C_2HO_3,(HO)_{4,30} \end{cases}$$

d. h. es bildet sich ein dreibasisches Formiat, dessen wahre Formel $C_2HO_3(CuO)_3HO$ oder $(HO)_2$ ist.

Durch verlängertes Sieden entwickelt dieses Salz Kohlensäure unter Bildung von krystallisiertem Kupferoxydul und Kupfer, was in die Augen springt. Das eine der drei CuO wird vollständig durch C_2HO_3 reduziert und giebt freies Kupfer, welches sich mit einem zweiten CuO zu Cu_2O reduziert. Das dritte kann nur durch eines der beiden $C_2H_2O_4$ zersetzt werden; dies geschieht nur sehr langsam und unvollkommen, wodurch sich ohne irgend welche Hypothese und besonders ohne Zuhilfenahme der Thermochemie alle Fakta erklären, welche von Riban beobachtet wurden.

Zersetzung des ameisensauren Quecksilbers.

$$\text{(M)}\qquad n = \frac{108}{37} = 2{,}92, \text{ oder rund } 3{,}00;\ 3C_2HO_3 + HgO = (C_2HO_3)_3HgO.$$

Es ist gesagt worden, daſs sich zuerst ein dreifachsaures Formiat unter Abscheidung von 2HgO in freiem Zustande abscheidet. Bei einer höheren Temperatur hat man:

$$\text{(M)}\quad \begin{cases} n = \dfrac{219}{108} = 2{,}03, \text{ rund } 2{,}00 \\ 2HgO + (C_2HO_3)_3HgO \begin{cases} = (C_2HO_3)_2Hg_2O + C_2HO_3,HgO & \text{(a)} \\ = 3CO_2 + 3Hg + 3HO + 3(CO) & \text{(c)} \\ = 3C_2HO_4 + 3Hg & \text{(b)} \end{cases} \end{cases}$$

Dieses ist die Wirkung der Wärme auf das trockne Formiat je nach der Temperatur. Im Wasser erleidet das Triformiat nicht die letztere Zersetzung; es wird zuerst durch das Wasser modifiziert:

$$\text{(M)}\quad \begin{cases} n = \dfrac{219}{9} = 24{,}33, \text{ rund } 24 \\ 24HO + (C_2HO_3)_3HgO = C_2HO_3,HgO + 2C_2HO_3(HO)_{12} \end{cases}$$

d. i. ein Hydrat konform mit der Theorie — (das normale Formiat enthält $(HO)_{12/3}$ oder $(HO)_4$ — und ist übrigens nur schwer weiter zersetzbar.

Zersetzung des ameisensauren Silbers. Wenn man zu gleichen Äquivalenten Silbersulfat und Natriumformiat mischt, so hat man:

$$SO_3AgO = 156, \quad C_2HO_3,NaO = 68$$

und die wirkliche Gleichung ist:

(M)
$$\begin{cases} n = \frac{156}{68} = 2{,}29, \text{ rund } \frac{7}{3} \\ 7\,C_2HO_3,NaO + 3\,SO_3,AgO = 3\,HO_3,AgO + 3\,SO_3,NaO + \\ \qquad 4\,C_2HO_3,NaO. \end{cases}$$

In dem Gemenge zu gleichen Äquivalenten bleiben 4 Äq von SO_3AgO, welche rein und einfach dieselbe Zersetzung zu erleiden scheinen, wie die drei anderen; aber wenn man erwägt, dafs:

$$C_2HO_3AgO = 153 \text{ und } SO_3AgO = 156,$$

so giebt die Theorie die Bildung einer Verbindung:

$$3\,[(C_2HO_3,AgO)(SO_3AgO)],$$

und das frei bleibende letzte Äquivalent SO_3AgO kann auf C_2HO_3,NaO reagieren; man hat dann:

(M)
$$\begin{cases} n = \frac{156}{68}; \text{ wie oben, und wenn die Temperatur hoch ist, so kann} \\ \qquad \text{folgende Gleichung eintreten:} \\ 7\,C_2HO_3,NaO + 3\,SO_3,AgO = 3\,SO_3,NaO + \underbrace{3\,C_2O_4}_{12\,\text{Vol.}} + 3\,Ag + \underbrace{3\,H}_{6\,\text{Vol.}} \end{cases}$$

was auch RIBAN beobachtet hat. (C. r. **94.** 79—82. [9.*] Jan.)

J. Ogier, *Thermische Untersuchungen über die Oxychloride des Schwefels.* 1. *Sulfurylchlorid.* Das zu diesen Versuchen dienende Sulfurylchlorid wurde durch direkte Einwirkung von Chlor auf schweflige Säure bei Gegenwart von Kohle dargestellt, es siedete bei 69,9°. (In den Lehrbüchern findet man den Siedepunkt 77°. Der Vf. hat sein Präparat aus einer grofsen Masse dargestellt und unter wiederholter Rektifikation immer den Siedepunkt 69,9° beobachtet.) Die Bildungswärme desselben wurde gemessen, indem man es mit verdünnter Kalilauge zersetzte nach der Gleichung:

$$SO_2Cl + 2\,KHO_2 = SO_4K + KCl + 2\,HO.$$

Bei dieser Reaktion wurde in drei Versuchen die Wärmeentwickelung von + 59,9 cal, +60,4 cal und +59,4 cal, im Mittel +59,9 cal beobachtet. Man kann hieraus die Bildungswärme ableiten nach den folgenden zwei Cyklen, welche zu einem gleichen Endzustande führen, nämlich zu gelöster Schwefelsäure und gelöster Salzsäure.

Erster Cyklus.

$S + O_2 + Cl = SO_2Cl$ flüssig, entw.	x cal
$2(H + O) = 2HO$ flüssig .	+69,0 „
Reaktion von SO_2Cl auf $2KO$.	+59,9 „
Abscheidung von KO,HCl .	—13,7 „
„ „ KO,SO_3 .	—15,7 „

Zweiter Cyklus.

$S + O_4 + H = SO_4H$ gel.	+105,0 cal
$H + Cl = HCl$ gelöst .	+ 39,3 „.

Hieraus ergiebt sich:

$$S + O_2 + Cl = SO_2Cl \text{ flüssig, entwickelt} \quad . \quad +44{,}8 \text{ cal.}$$

Die spezifische Wärme zwischen +63° und +15° wurde gleich 0,233 und die Verdampfungswärme = 52,4 cal für 1 g oder = 7,06 cal für $S_2O_4Cl_2$ (4 Volume Dampf) gefunden, was schliefslich für die Reaktion $S_2 + O_4 + Cl_2 = S_2O_4Cl_2$ Gas eine Entwickelung von +82,54 cal giebt. — Für $S_2O_4 + Cl_2 = S_2O_4Cl_2$ Gas: + 13,3 cal.

2. *Thionylchlorid.* Dasselbe wurde aus Phosphorpentachlorid und schwefliger Säure bereitet (SCHIFF). Trotz wiederholter Fraktionierungen enthielt die Substanz immer noch 1,7 p. c. Phosphoroxychlorid. Die durch diese Verunreinigung nötig werdende Korrektion ist übrigens im Vergleiche mit den erhaltenen Zahlen nur unbedeutend und läfst sich auf Grund der Arbeiten von BERTHELOT und LUGININ über die Säurechloride mit grofser Genauigkeit bestimmen.

Das Thionylchlorid wird sehr rasch durch Wasser in schweflige Säure und Salzsäure

zersetzt. Diese Reaktion entwickelt +19,6 cal (für SOCl = 59,5 g). Hieraus läßt sich die Bildungswärme wie folgt berechnen:

S + O + Cl = SOCl flüssig, entw.	x cal	$S + O_2 = SO_2$ gelöst .	+38,4 cal
H + O = HO flüssig . .	+34,5 „	H + Cl = HCl gelöst .	+39,3 „
SOCl + HO	+19,6 „		

woraus folgt: x = +23,6 cal.

Zwei Versuche wurden gemacht, um die spezifische Wärme zwischen 60 und 17° zu bestimmen; man erhielt 0,242 und 0,243; für die Verdampfungswärme wurde gefunden 54,45 cal oder für $S_2O_2Cl_2$ = 4 Vol. 6,48. Schließlich ergiebt sich die Gleichung:

$$S_2 + O_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 \text{ Gas entw. } +40,8 \text{ cal.}$$

Aus diesem Resultat erklärt es sich auch, warum man das Thionylbromid, welches bis jetzt noch nicht isoliert wurde, nicht durch eine ähnliche Reaktion erhalten kann, wie das Chlorid. Denn die Reaktion:

$$PCl_5 + 2SO_2 = S_2O_2Cl_2 + PCl_3O_2$$

findet unter Entwickelung von +5 cal statt (Berthelot), während die entsprechende Bildung des Phosphorpentabromids im Gegenteil Wärme entwickeln würde, wie sich aus den Messungen des Vf. ergiebt, selbst wenn man annimmt, daß die Bildungswärme des Thionylbromids gleich sei der des Thionylchlorids, was sicher nicht der Fall ist, da sie allen Analysen nach kleiner sein muß. Der Vf. hat in der That gezeigt, daß schwefelige Säure ohne Einwirkung auf Phosphorpentabromid ist. Man muß deshalb nach einer anderen Methode suchen, um das Thionylbromid darzustellen.

3. *Pyrosulfurylchlorid*, S_2O_5Cl. Dieses erhielt Vf. nach der von Rose beschriebenen Methode, indem er wasserfreie Schwefelsäure auf Schwefelchlorid einwirken ließ. Nach anderen Methoden, besonders nach der von Armstrong, Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chloroform, wurde hauptsächlich die Williamson'sche Verbindung S_2O_6HCl erhalten, welche man sehr leicht mit S_2O_5Cl verwechseln kann, sowohl wegen des Siedepunktes, als auch wegen der prozentischen Zusammensetzung; allein sie unterscheidet sich doch davon durch ihre sehr heftige Einwirkung auf Wasser.

Das Pyrosulfurylchlorid siedet bei 140,5°; es löst sich sehr langsam in Wasser und selbst in verdünnter Kalilauge. Die Bildungswärme wurde gemessen, indem man es durch eine Kalilösung (KHO_2 + $18H_2O_2$) zersetzte. Die Reaktion ist glatt, obgleich etwas langsam; es entwickeln sich dabei + 111,2 cal. Hieraus berechnet man die Bildungswärme = + 79,7 cal. Andererseits ist die spezifische Wärme des Pyrosulfurylchlorids zwischen + 15° und + 130° = 0,258 und die Verdampfungswärme für 1 Äquivalent = 6,58, woraus sich für die Bildungswärme des Körpers in Gasform der Wert + 73,1 cal ergiebt.

4. Die drei Oxychloride in gleichem Volum und in gasförmigem Zustande genommen, werden unter Entwickelung der folgenden Wärmemengen gebildet, wobei die Elemente in ihrem gewöhnlichen Zustande angenommen wurden:

$S_2 + O_2 + Cl_2 = S_2O_2Cl_2$	Gas entw. . .	+40,8 cal,
$S_2 + O_4 + Cl_2 = S_2O_4Cl_2$	Gas „ . .	+82,5 „
$S_2 + O_5 + Cl = S_2O_5Cl$	Gas „ . .	+73,1 „.

Diese Resultate sind schwer mit einander zu vergleichen wegen der Unähnlichkeit der Formeln. Gleichwohl sieht man, daß der Übergang des ersten Oxychlorides in das zweite unter Bindung von Sauerstoff und Entwickelung von Wärme statt hat, wie es der Fall ist für die Sauerstoffsäuren (S_2O_4 Gas + 69,2; S_2O_6 Gas + 91,8). Die Differenz der Bildungswärme ist aber viel größer, als bei den Oxychloriden. Zu bemerken ist noch, daß die Umwandlung der schwefeligen Säure in Sulfurylchlorid durch Chlor, unter Entwickelung von + 13,3 cal, erfolgt, wenn alle Körper gasförmig sind; hieraus erklärt sich die direkte Verbindung dieser beiden Gase, unter dem Einfluß einer schwachen supplementären Energie, wie z. B. des Lichtes oder der Kondensation durch eine poröse Substanz, z. B. Kohle. Was das Pyrosulfurylchlorid betrifft, so beträgt, wenn man es als von S_2O_6, durch Substitutions von Cl für O, derivierend betrachtet, die Differenz zwischen der Bildungswärme der beiden Körper — 28,7 cal; es folgt hieraus, daß das Pyrosulfurylchlorid nicht durch direkte Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Sulfurylchlorid entstehen kann, weil dadurch für den gasförmigen Zustand berechnet — 5 cal absorbiert werden würden. Dies ist auch durch die Versuche des Vf. bestätigt worden.

Dagegen geht die Zersetzung bei einer Temperatur von ungefähr 250° relativ leicht von statten; es entsteht Schwefelsäureanhydrid, Chlor und schweflige Säure.

Diese Oxychloride des Schwefels sind nicht die einzigen: Der Vf. hat noch einen

neuen Körper derselben Gruppe isoliert, über den er in einer nächsten Mitteilung zu berichten gedenkt. (C. r. **94.** 82—86. [9.*] Jan.)

Odling, Über die *Konstitution der chemischen Verbindungen.* In der chemischen Gesellschaft zu London stellte Vf. folgende drei Fragen zur Diskussion. 1. Ist die Annahme zweier verschiedener Arten von chemischen Verbindungen (atomistische und molekulare Verbindungen) berechtigt? 2. Ist die Bestimmung der Dampfdichte eines Körpers für sich allein zur Bestimmung des Molekulargewichtes ausreichend? 3. Ist bei Elementen, welche zwei Reihen von Verbindungen geben (z. B. Ferro- und Ferrisalz), der Übergang der einen Reihe in die andere notwendig mit der Subtraktion oder Addition einer Zahl von Wasserstoffatomen verknüpft? Der Vortragende beschränkte sich aber zuvor auf die Erörterung der ersten Frage.

Er zeigt an verschiedenen Beispielen, daſs die Unterscheidung von atomistischen und molekularen Verbindungen, welche mit der Lehre von der Valenz innig verknüpft ist, nicht konsequent durchgeführt werden kann, und daſs, wenn man die Formulierung verschiedener Verbindungen durchmustert, sich nur sagen läſst: alle Verbindungen, deren Formel man mit der bestehenden Ansicht von der Wertigkeit in Einklang bringen kann, sind atomistische, und alle anderen, bei denen man das nicht sagen kann, erklärt man als molekulare. Es knüpfte sich hieran eine Diskussion, an welcher sich Williamson, Armstrong und Frankland beteiligten. (Chem. N. **45.** 63—65. 10. [2.] Febr. London, Chem. Soc.)

E. M. Walton, *Verflüssigung und Kälteerzeugung durch gegenseitige Einwirkung fester Körper.* Die Verfasserin mischt in einem Mörser zwei trockene, fein pulverisierte Salze und kommt zunächst für die dabei eintretende Verflüssigung zu folgenden Resultaten:

1. Zur Verflüssigung ist nötig, daſs einer der festen Körper wasserhaltig ist. 2. Nicht jeder der festen Körper braucht ein Salz zu sein. Zuweilen tritt auch beim Mischen eines Salzes mit einer Säure, eines Salzes mit einer Basis oder einer Basis mit einer Säure, Feuchtwerden ein (z. B. $CaCl_2.6H_2O$ mit $C_4H_6O_6$). 3. Eine Umsetzung mit Verflüssigung ist wahrscheinlich, wenn dieselbe zwischen den flüssigen Körpern stattfindet. 4. Bildet sich beim Mischen zweier Salze eine unlösliche Verbindung, so tritt beim Mischen der hierbei gebildeten Substanzen keine Verflüssigung ein. 5. Bildet sich keine unlösliche Verbindung, so sind bei teilweiser Umsetzung wahrscheinlich vier Körper vorhanden. 6. Das Gesetz, welches für flüssige Körper in bezug auf schwache und starke Säuren gilt, scheint auch bei festen Körpern seine Geltung zu behalten. 7. Verflüssigung ist wahrscheinlich, wenn Oxydation oder Reduktion möglich ist (z. B. $SnCl_2.H_2O$ mit $HgCl_2$). Von 1. ist $AgNO_3$ mit $HgCl_2$ eine Ausnahme. Im allgemeinen kann man zwei Klassen unterscheiden, bei der ersten findet gegenseitiger Austausch statt, bei der zweiten nicht. Zur letzteren gehören Mischungen von Salzen derselben Basis oder derselben Säure, und findet hier überhaupt die Verflüssigung nur in wenigen Fällen statt (z. B. $Fe_2Cl_6.6H_2O$ mit $Fe_2(NO_3)_6.18H_2O$). Die Erklärung dieser Erscheinung sucht die Verfasserin in ähnlichen molekularen Vorgängen, wie sie bei Lösungen und Diffusion statt haben. Zur experimentellen Bestimmung der auftretenden Temperaturerniedrigung wird ein Kalorimeter von gewöhnlicher Form angewandt. Aus derselben ergiebt sich, daſs die Minimaltemperatur von der Anfangstemperatur nicht unabhängig ist und auch nicht von den Mengenverhältnissen (vergl. Guthrie **77.** 178; Ditte, **81.** 385, 482). Die folgende Tabelle enthält einen Teil der gefundenen Resultate, und zwar unter T_1 die Anfangstemperatur, unter T_2 die niedrigste nach der Mischung. Die in der ersten Kolumne aufgeführten Salze sind jedesmal mit $Na_2CO_3.10H_2O$ gemischt worden.

	T_1	T_2		T_1	T_2
$Pb(NO_3)_2$ . . .	+19°	—17°	$Mn(NO_3)_2.6H_2O$.	+18°	—14°
	0	—17		— 2	—26
$Ba(NO_3)_2$ . . .	—21,3	—13,7	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$.	+20	—16,7
	1	—17		— 1	—21,5
$Al_2(NO_3)_6.18H_2O$	+14	—18	$Cr_2(NO_3)_6.18H_2O$	— 3	—22
	— 4	—18		+13,5	—17
$Cu(NO_3)_2.6H_2O$.	+16,5	—18	$Fe_2(NO_3)_6.18H_2O$	+10,5	—17
	— 2	—15		— 3	—24

(Sill. Amer. J. [3.] **22.** 206—14; Beibl. **6.** 14—15. Jan.)

W. Ostwald, *Kalorimetrische Studien. Über die Wechselwirkung neutraler Salze.* Nachdem durch mehrfache, in letzter Zeit bekannt gewordene Methoden die Möglichkeit

gegeben worden war, zum Zwecke von Affinitätsbestimmungen die Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren zu ermitteln, und die analoge Bestimmung der Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen, wenn sie auch noch nicht experimentell ausgeführt worden ist, keine prinzipielle Schwierigkeit mehr hat, war es von grofsem Interesse, entsprechende Aufschlüsse über die Verteilung der Säuren und Basen zu erlangen, wenn zwei Neutralsalze aufeinander wirken. Hier nämlich lassen uns die bisher angewendeten Methoden meist im Stich, und nur in wenigen speziellen Fällen können wir zu angenäherten Vorstellungen über die bei der Wechselwirkung der Neutralsalze eintretende Umlagerung der zusammensetzenden Bestandteile gelangen. Es liegt dies an einem bestimmten Gesetze, welchem die bei der Salzbildung auftretenden Änderungen der physikalischen Konstanten, die man bisher zur Ermittelung der in Rede stehenden Verhältnisse benutzt hat, beinahe ausnahmslos unterworfen sind. Das Gesetz läfst sich kurz so aussprechen: Die Summe der Änderungen der physikalischen Konstanten bei der Wechselzersetzung neutraler Salze ist nahezu gleich Null.

In einer früheren Arbeit (Journ. prakt. Chem. **18**. 355) hat Vf. gezeigt, dafs wenn man eine Gruppe von Salzen mit den Säuren A, A', A'' ... und den Basen B, B', B'' ... so ordnet, dafs alle Salze mit gleicher Säure in Vertikalkolumnen, alle Salze mit gleicher Basis in Horizontalkolumnen erscheinen, und wenn man die bei der Salzbildung auftretende Änderung der physikalischen Konstanten (Volum, Brechungsvermögen, elektrisches Leitungsvermögen etc.) entsprechend den Salzen mit $f(A, B)$ $f(A', B)$ ... bezeichnet, in der Tabelle

$f(A, B)$	$f(A', B)$	$f(A'', B)$	$f(A''', B)$ ....
$f(A, B')$	$f(A', B')$	$f(A'', B')$	$f(A''', B')$ ....
$f(A, B'')$	$f(A', B'')$	$f(A'', B'')$	$f(A''', B'')$ ....
$f(A, B''')$	$f(A', B''')$	$f(A'', B''')$	$f(A''', B''')$ ....
.	.	.	. ....

sowohl die horizontalen, wie die vertikalen Differenzen konstant sind, d. h.:

$$f(A, B) - f(A', B) = f(A, B') - f(A', B') = f(A, B'') - f(A', B'') = \ldots$$

und

$$f(A, B) - f(A, B') = f(A', B) - f(A', B') = f(A'', B) - f(A'', B') = \ldots$$

Es zersetze sich nur ein Salz (A, B) mit einer äquivalenten Menge eines Salzes (A', B') so, dafs x Äquivalente (A, B') entstehen. Von (A', B) müssen sich dann gleichfalls x Äq. bilden. Die entsprechenden Änderungen werden folgende Werte haben:

$$\begin{array}{lll} \text{Bildung von} & x\,(A, B') & = x f(A, B') \\ \text{„} \quad \text{„} & x\,(A', B) & = x f(A', B) \\ \text{Zerlegung „} & x\,(A, B) & = -x f(A, B) \\ \text{„} \quad \text{„} & x\,(A', B') & = -x f(A', B'). \end{array}$$

Die gesamte Zustandsänderung ϑ wird gleich der Summe dieser vier Glieder sein:

$$\vartheta = x\{f(A, B') + f(A', B) - f(A, B) - f(A', B')\}$$

oder anders geordnet:

$$\vartheta = x\{f(A, B') - (A', B') - [f(A, B) - f(A', B)]\}.$$

Nun ist aber nach dem früheren:

$$f(A, B) - f(A', B) = f(A, B')\ f(A', B').$$

Der Ausdruck innerhalb der { } wird somit gleich Null, und es ist für alle Werte von x:

$$\vartheta = 0,$$

was zu beweisen war.

Diese Beziehung, welche für gelöste Salze sehr allgemeine Geltung hat, verschwindet glücklicherweise in vielen Fällen, wenn man die Salze im festen Zustande betrachtet. Zwar sind für diesen Zustand die physikalischen Konstanten nur lückenhaft bekannt, über eine jedoch, die Lösungswärme der Salze, besitzen wir von Thomsen und von Berthelot so ausreichende Angaben, dafs sich aus ihnen die Möglichkeit der Lösung des eingangs gestellten Problems ersehen läfst.

Die Anwendung der Lösungswärme setzt voraus, dafs die Salze in fester Form vorliegen. Weit entfernt, ein Nachteil zu sein, ist dieser Umstand gerade ein sehr wertvoller, weil er gestattet, die Wechselwirkung der zu untersuchenden Salze ohne Zuhülfenahme

fremder Lösungsmittel in der Schmelzhitze eintreten zu lassen, wo die Umlagerung der Bestandteile ganz und gar nur den salzbildenden Affinitäten gemäfs erfolgt und durch keinerlei Nebenwirkung gestört wird. Die eingetretene Verteilung wird alsdann durch plötzliche Abkühlung fixiert und kann aus der Lösungswärme der Schmelze erschlossen werden.

Um einen Überblick über die zu diesem Zwecke erforderlichen Bestimmungen zu erhalten, nehmen wir an, die Salze (A, B) und (A', B') seien in äquivalenten Mengen miteinander in Wechselwirkung getreten, und es habe sich die unbekannte Menge x (in Äquivalenten) des Salzes (A, B') gebildet. Dann ist auch die Menge von $(A', B) = x$; von (A, B) und (A', B') bleiben je $(1 - x)$ Anteile unzersetzt. Nun sei:

die Lösungswärme von einem Äquivalent $(A, B) = l$
die „ „ „ „ $(A', B') = l'$
die „ „ „ „ $(A, B') = \lambda$
die „ „ „ „ $(A', B) = \lambda'$

Ferner werden die Lösungen der Salze (A, B) und (A', B') möglicher Weise auf einander einwirken. Die Wärmetönung für je ein Äq. sei $= r$. Das Gleiche gilt für die Salze (A, B') und (A', B); die entsprechende Wärmetönung sei $= \varrho$. Die Salzpaare (A, B) und (A, B'), (A, B) und (A', B), (A', B') und (A, B'), (A', B') und (A', B) können sich nicht zersetzen, da sie je einen gemeinsamen Bestandteil enthalten.

Löst man nun das Produkt der Einwirkung von gleichen Äquivalenten (A, B) und (A', B'), das aus $(1-x)$ (A, B), $(1-x)$ (A', B'), x (A, B') und x (A', B) besteht, in Wasser auf, so erfolgen nachstehende Wärmetönungen:

Lösung von $(1-x)$ (A, B) $= (1-x)\, l$
„ „ $(1-x)$ (A', B') $= (1-x)\, l'$
„ „ x (A, B') $= x\lambda$
„ „ x (A', B) $= x\lambda'$
Einwirkung von $(1-x)$ (A, B) auf $(1-x)$ (A', B') $= (1-x)\, r$
„ „ x (A, B') auf x (A', B) $= x\varrho$.

Die gesamte Wärmetönung W ist somit dargestellt durch die Summe:

$$W = (1-x)\,(l + l' + r) + x\,(\lambda + \lambda' + \varrho),$$

woraus:

$$x = \frac{W-(l + l' + r)}{\lambda + \lambda' + \varrho-(l + l' + r)}.$$

Die Ausdrücke $l + l' + r$ und $\lambda + \lambda' + \varrho$ haben eine einfache Bedeutung. Sie sind nämlich die Wärmetönungen bei der Auflösung der gemengten, noch nicht in Wechselwirkung getretenen Salze (A, B) und (A', B'), resp. (A, B') und (A', B), denn diese sind gleich der Summe der beiden Lösungswärmen plus der Reaktionswärme der Lösungen. Setzt man $l + l' + r = L$ und $\lambda + \lambda' + \varrho = \Lambda$, so folgt die einfache Formel:

$$x = \frac{W - L}{\Lambda - L},$$

in der nur die drei Gröfsen W, L und Λ zu bestimmen sind.

Zur Bestimmung des Teilungsverhältnisses x sind somit drei Versuche zu machen, um L, die Lösungswärme des Salzgemenges $(A, B) + (A', B')$, ferner Λ, die des Gemenges $(A, B') + (A', B)$ und endlich W, die des Reaktionsproduktes zn bestimmen. Dabei ist es prinzipiell gleichgültig, welches der beiden Gemenge man der Schmelzung unterwirft, da beide dieselben Elemente in gleichen Mengen enthalten, und daher bei vollkommener Beweglichkeit der kleinsten Teilchen, die durch die Schmelzung erzielt wird, dieselbe endgültige Anordnung annehmen müssen. Praktisch wird es zur Erlangung der Überzeugung, dafs wirklich gleiche Endzustände eingetreten sind, sowie auch der erwünschten Kontrolle wegen immer ratsam sein, beide Gemenge zu schmelzen und zu untersuchen. Bei seinen mitzuteilenden Versuchen hat Vf. diese Vorsichtsmafsregel immer beobachtet.

Der Vf. knüpft an diese Einleitung eine Beschreibung der Versuche und des kalorimetrischen Apparates, dessen er sich dazu bedient hat, worauf hiermit verwiesen sei; ebenso auf die Einzelheiten der Versuche. Aus den Resultaten derselben geht, wenn man die Umsetzungsverhältnisse mit der Wärmeentwickelung bei der Bildung der Salze aus ihren Elementen vergleicht, eine Relation mit Sicherheit hervor, nämlich: die Salze, welche die gröfsere Bildungswärme haben, bilden sich in gröfserer Menge. Die nachstehende Tabelle enthält unter Q die Summe der Bildungswärmen der festen Salze, bezogen auf

Säuren und Basen in wässeriger Lösung, und unter *P* den Prozentanteil der beigeschriebenen Salze in der Schmelze.

	P	*Q*
$BaSO_4 + K_2CO_3$	8,8	36,9 + 13,7 = 50,6 cal
$BaCO_3 + K_2SO_4$	91,2	21,9 + 37,7 = 59,6
$BaSO_4 + Na_2CO_3$	38,2	36,9 + 14,6 = 51,5
$BaCO_3 + Na_2SO_4$	61,8	21,9 + 30,9 = 52,8
$BaSO_4 + K_2Cl_2$	90,8	36,9 + 36,3 = 73,2
$BaCl_2 + K_2SO_4$	9,2	25,7 + 37,7 = 63,4
$BaSO_4 + Na_2Cl_2$	97,2	36,9 + 29,9 = 66,8
$BaCl_2 + NaSO_4$	2,8	25,7 + 30,9 = 56,6
$K_2CO_3 + Na_2Cl_2$	13,2	13,7 + 29,9 = 43,6
$K_2Cl_2 + Na_2CO_3$	86,8	36,3 + 14,6 = 50,9
$K_2SO_4 + Na_2CO_3$	>50	37,7 + 14,6 = 52,3
$K_2CO_3 + Na_2SO_4$	<50	13,7 + 30,9 = 44,6.

Man überzeugt sich, dafs *P* und *Q* bei korrespondierenden Salzpaaren sich in gleichem Sinne ändern.

Dies Verhalten entspricht ganz der alten Beobachtung, dafs die Verbindungen mit gröfserer Bildungswärme sich im allgemeinen mit Vorliebe bilden. Es widerspricht aber durchaus der sehr verfehlten Form, welche Berthelot in seinem „dritten Prinzip" (Essai de mécanique chimique, Paris 1879) dieser Erfahrung gegeben hat. Diesem Prinzip zufolge soll sich die Verbindung mit gröfserer Bildungswärme ausschliefslich bilden, und chemische Gleichgewichte können sich nur in Ausnahmefällen herstellen, wo die reagierenden Stoffe teilweise dissociiert sind. Das heifst aber nichts anderes, als den ganzen Fortschritt über die starre Bergmann'sche Affinitätstheorie, die wir Berthelot's genialem Landsmann C. L. Berthollet verdanken, annullieren. Bekanntlich ist Berthelot in letzter Zeit dahin gelangt, auch die stabilsten Verbindungen als teilweise dissociiert anzusehen, um die Reaktionen, die seinem Prinzip entgegen sind, erklären zu können, wodurch das Prinzip seine Bedeutung zur Vorausbestimmung der Reaktionen allerdings gänzlich verliert. (J. p. Chem. **25.** 1—19. Ende Dez. [Okt.] 1881. Dorpat.)

W. Müller-Erzbach, Über die *Bestimmung der chemischen Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff nach den Verbindungswärmen im Vergleich mit der Bestimmung nach den Volumverhältnissen.* (Lieb. Ann. **210.** 196—210. Ende Dez. [August.] Bremen.)

G. Marpmann, *Zur Theorie der übersättigten Salzlösungen.* Der Vf. teilt folgende Resultate einer längeren Versuchsreihe mit. 1. Überkaltete Flüssigkeiten entstehen durch Zusammenrücken der Moleküle, die Intermolekularräume werden ganz oder teilweise ausgeglichen. 2. Überkaltete Flüssigkeiten krystallisieren durch intermolekulare Gasabsorption. 3. Aus gashaltenden Lösungen gebildete Krystalle enthalten Gase, intermolekular absorbiert, wahrscheinlich verdichtet. 4. Das Steigen der Temperatur beim Festwerden überkalteter Flüssigkeiten beruht auf Kompression der absorbierten Gase. 5. Das Fallen der Temperatur beim Auflösen krystallisierter Substanzen im Wasser beruht auf Expansionsarbeit der entweichenden Gase. 6. Isomorphe Krystalle sind zusammengesetzt aus homoeatomen Molekülen und haben keine oder gleiche Intermolekularräume, welche von homoeatomen Gasen erfüllt sind. (Arch. Pharm. 131. 19. 354—58. Nov. 1881. Esens.)

F. W. Clarke, *Ergebnisse einer neuen Berechnung der Atomgewichte der chemischen Elemente.* Der Vf. hat aus dem so überaus umfangreichen, zerstreuten Material über die Atomgewichte alle Details zusammengetragen und daraus eine zuverlässigere Tabelle der Atomgewichte nachgewiesen, als man sie bisher in der chemischen Litteratur hat. Er ging vom Wasserstoff als Einheit aus und berechnete zunächst auf Grund der Bestimmungen von Dumas, Erdmann, Marchand und Regnault das Verhältnis desselben zum Sauerstoff. Hierauf wurden die Atomgewichte für Chlor, Brom, Jod, Silber, Kalium, Natrium und Schwefel diskutiert, wodurch er 20 verschiedene Berechnungen erhielt, deren Mittel berechnet wurde, woraus sich eine sehr merkwürdige Übereinstimmung mit den exakten Bestimmungen von Stas ergab. Der Vf. behandelte dann die übrigen Elemente und führte in seiner Mitteilung für jedes einzelne die Autoren an, deren Versuche er zu den angeführten Werten kombinierte. Indem wir bezüglich der Schlüsse, welche er aus seinen Untersuchungen ableitet, auf das Original verweisen, geben wir in folgender Tabelle eine Zusammenstellung der neuberechneten Resultate.

Tabelle der neuberechneten Atomgewichte.

	H = 1	O = 16		H = 1	O = 16
Aluminium	27,009	27,075	Nickel	57,928	58,062
Antimon	119,955	120,231	Niob	94etwa	94etwa
Arsen	74,918	75,090	Osmium	198,494	198,951
Barium	136,763	137,007	Palladium	105,737	105,981
Beryllium	9,085	9,106	Phosphor	30,958	31,029
Blei	206,471	206,946	Platin	194,415	194,867
Bor	10,941	10,966	Quecksilber	199,712	200,171
Brom	79,768	79,951	Rhodium	104,055	104,285
Cäsium	132,583	132,918	Rubidium	85,251	85,529
Calcium	39,990	40,082	Ruthenium	104,217	104,457
Cer	140,424	140,747	Sauerstoff	15,9633	16,000
Chlor	35,370	35,451	Scandium	43,980	44,081
Chrom	52,009	52,129	Schwefel	31,984	32,074
Didym	144,573	144,906	Selen	78,797	78,978
Eisen	55,913	56,042	Silber	107,675	107,923
Erbium	165,891	166,273	Silicium	28,195	28,260
Fluor	18,984	19,027	Stickstoff	14,021	14,029
Gallium	68,854	68,963	Strontium	87,374	87,575
Gold	196,155	196,606	Tantal	182,144	182,562
Indium	113,398	113,659	Tellur	127,960	128,254
Iridium	192,651	193,094	Thallium	203,715	204,183
Jod	126,557	126,848	Thorium	233,414	233,951
Kadmium	111,770	112,027	Titan	49,846	49,961
Kalium	39,019	39,109	Uran	238,482	239,030
Kobalt	58,887	59,023	Vanadin	51,256	51,373
Kohlenstoff	11,9736	12,0011	Wasserstoff	1,0000	1,0023
Kupfer	63,173	63,318	Wismut	207,523	208,001
Lanthan	138,526	138,844	Wolfram	183,610	184,032
Lithium	7,0073	7,0235	Ytterbium	172,761	173,158
Magnesium	23,959	24,014	Yttrium	89,816	90,023
Mangan	53,906	54,029	Zink	64,905	65,054
Molybdän	95,527	95,747	Zinn	117,698	117,968
Natrium	22,998	23,051	Zirkon	89,367	89,573

(Amer. Chem. Journ. **3**. 263—75. Okt. 1881.)

B. Brauner, Über die *Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen Systeme der Elemente.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 115—21. 13. Febr. [10. Dez. 1881]; C.-Bl. 1882. 84.)

St. Pagliani, *Spezifische Wärmen von Salzlösungen.* Der Vf. hat eine Reihe von Versuchen angestellt und sich dabei der Pfaundler'schen Methode (Erwärmung durch den elektrischen Strom und Berechnung der durch diesen in dem Leitungsdrahte entwickelten Wärmemengen nach dem Joule'schen Gesetz) bedient. Die allgemeinen Resultate, welche er daraus ableitet, sind folgende:

1. Die Wärmemenge, welche nötig ist, um die Temperatur einer Salzlösung um eine bestimmte Anzahl Grade zu erhöhen, ist gleich der Summe derjenigen Wärmemenge, welche man braucht, um die Temperatur der Komponenten um gleichviel zu erhöhen, wenn man in der Lösung die Existenz eines Hydrates annimmt, um dessen Moleküle sich eine bestimmte Zahl Wassermoleküle gruppiert.

2. Der Hydratationsgrad des Salzes hängt von der Natur des Salzes, der Konzentration der Lösung und der Temperatur ab. Für diejenigen Salze, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit einer bestimmten Zahl Wassermoleküle krystallisieren, würde der Hydratationsgrad wenigstens für mäßig verdünnte Lösungen (mit weniger als $35 H_2O$) und bei gewöhnlicher Temperatur durch diese Zahl gegeben sein.

3. Der thermische Wasserwert einer Lösung ist im allgemeinen von dem Gewichte des Wassers allein in derselben verschieden. Nimmt man das Wasser als mit dem wasserfreien Salze verbunden an, so ist die Differenz der beiden Werte im allgemeinen negativ für die Lösungen der Mineralsalze, positiv für diejenigen der organischen Salze. Denkt man sich aber das Wasser mit dem Hydrat verbunden, so hat die Differenz stets einen positiven, mit dem Molekulargewichte wachsenden Wert.

4. Der Wasserwert einer Lösung und daher auch die spez. Wärme bezogen auf die Gewichtseinheit kann man im allgemeinen berechnen, wenn man von der Molekularwärme eines bestimmten Hydrates oder von dem Äquivalente einer wenig konzentrierteren Lösung ausgeht, (Atti della R. Acc. delle Sc. 16; Beibl. **6.** 16—19.)

Jul. Thomsen, *Brechungsvermögen und Verbrennungswärme.* In bezug auf die Arbeit von BRÜHL (S. 49) teilt Vf. Versuche mit, aus denen er das Resultat ableitet: daſs die qualitative Änderung in der spezifischen Verbrennungswärme der Körper durch Oxydation oder Substitution eine völlig unbrauchbare Grundlage für eine Untersuchung über den Zusammenhang der optischen und thermischen Eigenschaften bildet. (Ber. Chem. Ges. **15.** 66—69. 23. [14.] Jan. Kopenhagen.)

4. Organische Chemie.

J. W. Brühl, Über die *Beziehung der physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Konstitution.* IV. Über den Zusammenhang zwischen den optischen und thermischen Eigenschaften flüssiger Kohlenstoffverbindungen. (LIEB. Ann. **211.** 121—78. Ende Jan.; C.-Bl. 1882. 49.)

K. E. Schulze, *Phoron aus Glycerin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 64—66. 23. [14.] Jan. Bonn.)

E. Erlenmeyer und **C. L. Müller,** Über *halogenierte und hydroxylierte organische Säuren: α-β-Dibrombuttersäure; α-Bromcrotonsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 23. [11.] Jan. München.)

E. Bourgoin, *Einwirkung von Cyankalium auf trichloressigsaures Kalium.* Der Theorie nach ist die Essigsäure fähig, auf indirektem Wege 3 Mol. Kohlensäure zu fixieren, um folgende Verbindungen zu geben.

$$C_4H_4O_4 + C_2O_4 = C_6H_4O_8$$
$$C_4H_4O_4 + 2C_2O_4 = C_8H_4O_{12}$$
$$C_4H_4O_4 + 3C_2O_4 = C_{10}H_4O_{16}.$$

Der erste dieser Körper ist synthetische Malonsäure oder Acetocarbonsäure. Vf. hat versucht, einen dritten Körper darzustellen, indem er von Trichloressigsäure ausging. Zuerst wurde ein Gemenge von 50 g der letzteren mit 100 g Cyankalium zur Reaktion gebracht. Die Säure wurde in ihrem dreifachen Gewichte Wasser gelöst, genau mit Kaliumdicarbonat gesättigt und mit dem gepulverten Cyankalium versetzt. Die Reaktion beginnt bei 75° und vollendet sich bei etwa 85°. Die Flüssigkeit färbt sich stark unter fortdauernder Entwickelung von Gasen und Dämpfen. Die ersteren bestanden der Hauptsache nach aus Kohlensäure und einer geringen Menge eines durch Kali nicht absorbierbaren, mit grüner Flamme brennenden Gases; letzteres ist Kohlenoxyd, gemischt mit einer Spur einer chlorhaltigen Verbindung. Am Ende der Operation fand sich in dem Sperrwasser, welches zum Auffangen der Gase dient, Cyanwasserstoffsäure und es setzte sich daraus eine dichte, bei 61° siedende Flüssigkeit ab, welche sich als reines Chloroform erwies. Das Cyankalium verhält sich demnach in seiner Wirkung auf das Trichloracetat wie ein Alkali:

$$C_4KCl_3O_4 + KHO_2 = C_2K_2O_6 + C_2HCl_3.$$

Nach der Reaktion findet sich in der Retorte ein Gemenge von Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid, auſserdem eine schwarze, in Wasser lösliche, in Alkohol wenig lösliche, in Äther unlösliche Masse.

Die Entstehung einer neuen organischen Säure bei dieser Reaktion konnte nicht nachgewiesen werden. Dasselbe Resultat wurde auch erhalten, als man die Trichloressigsäure nur zur Hälfte mit Kaliumdicarbonat sättigte. Es hatten sich aus 25 g Trichloressigsäure 17 g Chloroform gebildet, während die Theorie 18,2 verlangt. Bei einer dritten Versuchsreihe endlich wurde dieselbe Trichloressigsäure direkt mit Cyankalium bei 60° behandelt. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich dunkler ohne Gasentwickelung und ohne Bildung von Chloroform. Nach Übersättigung mit Salzsäure konnte durch Äther ein krystallinischer Körper extrahiert werden, mit dessen Untersuchung Vf. noch beschäftigt ist. (C. r. **94.** 448—49. [13*.] Febr.)

R. Friedrich, Über die *Zersetzung monohalogensubstituierter Crotonsäuren durch Alkalien.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 218—19. 13. [2.] Febr. Würzburg.)

P. Foerster, *Identität der Farbstoffe der chinesichen Gelbbeeren, der Kapern und der Raute mit dem Quercitrin und Quercetrin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 214—17. 13. Februar. [31. Jan.] Berlin.)

Heinr. Kiliani, *Darstellung von Milchsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 136—37. 13. Febr. [13. Jan.] München.)

F. König, *Darstellung der Bernsteinsäure aus Weinsäure durch Gärung.* (Ber. Chem. Ges. 15. 172—73. 13. Febr. [26. Jan.] Asti.)

Fr. Gantter und **Carl Hell**, Über *Bromsubstitutionsprodukte der Korksäure.* (Ber. Chem. Ges. 15. 142—50. 13. Febr. [18. Jan.] Stuttgart.)

R. Anschütz, *Beiträge zur Kenntnis der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.* Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäureanhydrid, Citraconsäureäthyläther, Mesaconsäureäthyläther, Citraconsäuremethyläther, Mesaconsäuremethyläther, Itaconsäureäthyläther, Itaconsäuremethyläther, Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid. (Ber. Chem. Ges. 14. 2784—89. 9. Jan. [7. Dez. 1881.] Bonn.)

R. Anschütz, *Beiträge zur Kenntnis der Rechtsweinsäure und Linksäpfelsäure.* (Ber. Chem. Ges. 14. 2789—92. 9. Jan. [7. Dez. 1881.] Bonn.)

Emil Fischer, Über das *Furfurol.* (Lieb. Ann. 211. 214—34. 21. Jan.; C.-Bl. 1880. 484.)

Eugen Sapper, Über die *Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf die zusammengesetzten Äther.* (Inaugural-Dissertation Tübingen 1881; Lieb. Ann. 211. 178—213. 21. Jan.)

N. Menschutkin, Über die *Ätherifizierung der Oxysäuren.* Primär-primäre Glykolsäure, $CH_2(HO)(CO_2)H$; sekundär-sekundäre Milchsäure, $CH_3.CH(HO)(CO_2)H$; tertiär-tertiäre Dimethoxalsäure, $(CH_3)_2C(HO)(CO_2H)$. Mit diesen Säuren wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Innere oder laktidartige Ätherifizierung,
2. Ätherifizierung mit Isobutylalkohol,
3. Ätherifizierung mit Essigsäure.

(Ber. Chem. Ges. 15. 162—65. 13. Febr. [26. Jan.] Petersburg.)

Karl Garzarolli-Thurnlackh, Über die *Einwirkung von Zinkäthyl auf Butylchloral;* nebst Nachschrift von L. Pebal, die von G. Wagner erhobenen Prioritätsansprüche betreffend. (Ber. Chem. Ges. 14. 2759—61. 9. Jan. [9. Dez. 1881.] Graz.)

R. B. Warder, *Geschwindigkeit der Verseifung des Essigsäureäthyläthers.* Die vollständige Verseifung des Essigäthers im gewöhnlichen Sinne verlangt die vollständige Abscheidung des Alkohol- und Säureradikals, z. B.:

1. $C_2H_5.O.C_2H_3O + HOH = C_2H_5OH + HOC_2H_3O$
2. $C_2H_5.O.C_2H_3O + Na_2CO_3 + H_2O = C_2HOH + NaOC_2H_3O + HNaCO_3$
3. $C_2H_5.O.C_2H_3O + HNaCO_3 = C_2H_5OH + NaOC_2H_3O + CO_2$
4. $C_2H_5.O.C_2H_3O + NaOH = C_2H_5OH + NaOC_2H_3O.$

Die der ersten Gleichung entsprechende Reaktion ist in bezug auf ihre Geschwindigkeit und ihre Grenze von verschiedenen Chemikern (Berthelot und St. Gilles; Berthelot; J. H. van't Hoff, Menschutkin) untersucht worden. Das Studium der zweiten Reaktion wird jedenfalls durch die dritte, sowie durch die thermischen Relationen der Kohlensäure zu dem angewandten Lösungsmittel verwickelt. Die Verseifung mittels Natriumhydrat endlich erscheint, obwohl sie für eine genaue Untersuchung etwas zu rasch ist, gleichwohl für eine mathematische Untersuchung geeignet und wurde deshalb zu dem vorliegenden Zwecke gewählt.

1. *Untersuchungsmethode.* Verdünnte Lösungen von Äthylacetat und Natriumhydrat von bekanntem Gehalte und Volum wurden mit einander gemischt und nach einer gewissen Zeit das noch vorhandene Alkali mit Normaloxalsäure titriert, woraus sich die Menge des zersetzten Äthers berechnet. Wenn mehrere Bestimmungen mit derselben Mischung ausgeführt wurden (wie in der Reihe I und II), so wurden in bestimmten Intervallen successive Mengen davon herausgehoben. Die Absorption von Kohlensäure vermindert die Intensität der Reaktion und bildet somit eine Fehlerquelle; deshalb bewahrte man die Natronlösung in einer mit Natronkalkventilator und Heber versehenen Flasche auf, durch welchen man sie in eine gewöhnliche Bürette abzog. Letztere wurde in derselben Weise verschlossen, so daſs das Alkali vollständig vor dem Kohlenstoff der Atmosphäre geschützt war, bis es aus der Bürette in das zur Verseifung bestimmte Gefäſs gelassen wurde. Auch letzteres verschloſs man mit einem Natronkalkventilator und einem Entleerungsrohre, durch welches genau abgemessene Mengen herausgenommen werden konnten, ohne daſs sie mit der Luft in Berührung kamen. Es ist nicht vorteilhaft, eine vollkommen kaustische Natronlösung anzuwenden, wie man sie für alkalimetrische Zwecke durch Zusatz von überschüssigem Kalkhydrat erhält, weil durch den Kalk ein fremdes Element in die Reaktion hineingebracht werden würde. Vf. benutzte deshalb eine nahezu reine Natronlösung, deren Kaustizität er genau bestimmte. Da das destillierte Wasser ebenfalls Spuren von Kohlensäure enthält, so wurde deren Wirkung bei der Berechnung der Resultate in Rechnung gezogen. Vorläufige Versuche zeigten, daſs die Einwirkung

von Wasser und geringen Mengen Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur so unbedeutend ist, daſs sie im Vergleiche mit der raschen Wirkung des Natronhydrates vernachlässigt werden kann. Als Indikator beim Titrieren benutzt man Phenolphtaleïn. Wenn A_1 die Menge Säure bedeutet, welche nötig ist, um bei gewöhnlicher Temperatur die rote Farbe zum Verschwinden zu bringen, und A_2 derjenigen Menge entspricht, welche man zusetzen muſs, um nach dem Sieden dauernde Entfärbung hervorzubringen, so entspricht $A_1 - A_2$ dem Gehalte an kaustischem Alkali.

Berechnung der Resultate. Aus seinen Untersuchungen über die Ätherifikation leitete Berthelot den folgenden Satz ab: „Die Menge Äther, welche in jedem Augenblicke gebildet wird, ist proportional dem Produkte der wirkenden Massen". Verschiedene Experimentatoren haben gezeigt, daſs dasselbe Gesetz auf alle Reaktionen Anwendung findet, welche sich in homogenen Flüssigkeiten vollziehen. Folgendes ist ein kurzes Resumé der mathematischen Behandlung dieses Gegenstandes.

Der obige Fundamentalsatz der Massenwirkung wird durch die Gleichung

$$\frac{-du}{dt} = auv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad \text{(I)}$$

ausgedrückt, wo u und v die Massen zweier aktiver Körper und der Differentialquotient $\frac{-du}{dt}$ der Geschwindigkeit der Einwirkung entspricht, durch welche u vermindert wird, während a eine Konstante ist, welche von der Intensität der chemischen Affinität, der Temperatur und anderen Bedingungen abhängt. Um diese Formel anzuwenden, wird es passend sein, diejenigen Massen- und Volumeinheiten zu wählen, welche allgemein in der chemischen Analyse gebräuchlich sind, nämlich 1 ccm als Volumeinheit, und für die chemische Masse das Äquivalent in Milligrammen ausgedrückt, also für NaOH = 40 mg und Na_2CO_3 = 53 mg etc. Wenn u und v die Mengen ausdrücken, welche in der Volumeinheit vorhanden sind, so geben sie die Konzentration der Lösung in bezug auf diese beiden Körper an, während durch 1 eine Normal-, durch 0,1 eine $^1/_{10}$ Normallösung etc. ausgedrückt wird.

Seien u_0, v_0 gleich der Konzentration im Beginne eines Zeitintervalles und u_t, v_t die Konzentration am Ende derselben Zeit, so ist, da von beiden aktiven Körpern immer gleiche Äquivalente zu gleicher Zeit inaktiv werden, die Differenz $v_t - u_t = b$, welches eine konstante Gröſse ist, unabhängig von dem Intervall t. Hiernach hat man:

$$\frac{-du}{dt} = au(u+b); \quad \frac{-du}{u(u+b)} = adt \quad . \quad . \qquad \text{(II)}$$

Wenn beide Substanzen in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so hat man $b = 0$ und:

$$\frac{-du}{u^2} = adt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (2)$$

Durch Integration der Gleichung II erhält man:

$$l_e\left(\frac{u_t + b}{u_t}\right) = abt + l_e\left(\frac{u_0 + b}{u_0}\right) \qquad \text{(III)}$$

$$\therefore \quad a = \frac{l_e\left(\frac{u_t + b}{u_t} \cdot \frac{u_0}{u_0 + b}\right)}{bt} = \frac{\log\left(\frac{u_t + b}{u_t} \cdot \frac{u_0}{u_0 + b}\right)}{0{,}4343\, bt}, \qquad \text{(IV)}$$

wo l_e den natürlichen Logarithmus und *log* den gewöhnlichen Logarithmus bedeutet. In gleicher Weise erhält man durch Integration der Gleichung 2:

$$u_t = \frac{u_0}{au_0 t + 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (3)$$

$$\therefore \quad a = \frac{u_0 - u_t}{u_0 u_t t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (4)$$

Es kann mitunter wünschenswert sein, den Einfluſs einer jeden Unregelmäſsigkeit während der Mischung beider Substanzen zu eliminieren; zu diesem Zwecke erhält die Gleichung 4 die Form:

$$a = \frac{u'_0 - u_t}{u'_0 u_t t'} \quad . . . . \quad (5)$$

wo u'_0 der bei der ersten Titration einer Reihe gefundene Wert von u und t' das von dieser Titration an gerechnete Zeitintervall ist.

Wenn b im Vergleiche mit u_0 und u eine sehr kleine Gröfse ist, so giebt die Formel:

$$a = \frac{u_0 - u_t}{u_0 u_t t} \cdot \frac{u_0 + u_t}{u_0 + u_t + 2b} \quad . . . . . . \quad (V)$$

einen guten Annäherungswert.

Es sei bemerkt, dafs die Kurve, welche die Relation zwischen u und t angiebt, von einer gleichseitigen Hyperbel (wenn $b = 0$) zu einer logarithmischen Kurve (wenn $b = \infty$) variiert.

Die Gleichung (IV) (4) (5), resp. (V) dienen je nach den Versuchsbedingungen zur Berechnung der Geschwindigkeit der chemischen Wirkung. Wenn die Anfangsbedingungen bekannt sind, so ist eine Bestimmung von u am Ende des gemessenen Zeitintervalles d ausreichend, um daraus den Wert für a abzuleiten, welcher der *Geschwindigkeitskoëffizient* genannt werden mag; und wenn die Reaktion eine einfache Zersetzung ist, nicht getrübt durch Nebenwirkungen, so verlangt der obige Fundamentalsatz, dafs eine Reihe von Beobachtungen steigende Werte von a geben mufs. Eine störende Ursache kann häufig aufgefunden werden, wenn man bemerkt, dafs bei einer Reihe von Bestimmungen für a Werte gefunden werden, welche mit einer gewissen Regelmäfsigkeit wachsen oder abnehmen.

Es ist evident, dafs das Fortschreiten der chemischen Aktion in einer verdünnten wässerigen Lösung zum Teil von dem Grade der Diffussion abhängt, durch welche die aktiven Körper kontinuierlich miteinander in Kontakt gebracht werden. SCHUHMEISTER hat gezeigt, dafs, wenn die Konzentration eines Kaliumhaloïdsalzes von 0,3 p. c. auf 0,1 p. c. gebracht wird, die konstante Diffusion um nahezu 11 p. c. vermindert wird. Es ist deshalb wahrscheinlich, dafs behufs einer vollständigen Untersuchung über die Theorie der Massenwirkung in sehr verdünnten Lösungen eine Modifikation der obigen Gleichungen nötig sein wird, indem man für a in Gleichung (I) eine Funktion von u und v einführt.

Anwendung auf die Verseifung mittels Natriumhydrat. Der angewandte Essigäther besafs eine neutrale Reaktion, war aber im Siedepunkte nicht konstant. Nach WANKLYN'S Methode titriert, neutralisiert er 93,63 p. c., 93,42 p. c. und 94,41 p. c. der theoretischen Menge Alkali, im Mittel also 93,80 p. c., d. h. eine Normallösung enthält 93,80 g im Liter. Die Verunreinigung hat einen niedrigeren Siedepunkt und scheint hauptsächlich aus Äthyläther zu bestehen. Qualitative Proben auf Wasser und Alkohol ergaben negative Resultate. Eine $^1/_2$-Normallösung wurde erhalten, indem man die nötige Menge des Äthers in einer Viertelliterflasche abwog und mit Wasser bis zur Marke auffüllte. Die angewandte Säure war $^1/_8$ normal und sorgfältig mit kohlensaurem Natron titriert. Die Natronlösung war ebenfalls $^1/_8$ normal. Man erhielt:

für 18,85 ccm Alkali $A_1 = 19{,}22$, $A_2 = 0{,}17$, $A_1 - A_2 = 19{,}05$ ccm
für 23,60 ccm Alkali $A_1 = 24{,}07$, $A_2 = 0{,}19$, $A_1 - A_2 = 23{,}88$ ccm.

Aus diesen Bestimmungen, welche an verschiedenen Tagen ausgeführt wurden, ergab sich die Alkalilösung als

1,010/8 normal und 1,012/8 normal, im Mittel also 1,011/8.

Der Gehalt an kaustischem Natron war ein wenig verringert durch die kurze Berührung mit der Luft während des Messens und durch eine Spur von Kohlensäure im destillierten Wasser; deshalb wurde der Wert A_2 nach der Verseifung nochmals bestimmt. Bei Anwendung von sehr verdünnten Lösungen bietet die Gegenwart des Natriumacetates einige Schwierigkeiten, weil dasselbe durch langes Sieden zersetzt wird und dann mit Phenolphtaleïn eine alkalische Reaktion zeigt. Die Korrektion für das Natriumcarbonat ist übrigens so gering, dafs durch diese Fehlerquelle das allgemeine Resultat nicht beeinflufst werden kann.

I. Reihe. Temperatur 20,5—20,6°. Zusammensetzung der Mischung 501 ccm Wasser, 99 ccm 1,01/8 Normalnatron und 25 ccm $^1/_2$-Normal-$C_2H_5O.C_2H_3O$; im ganzen 625 ccm; diese Zusammensetzung entspricht einer $^1/_{50}$-Normallösung von Alkali und Äther, d. i. $u_0 = v_0 = 0{,}02$. 100 ccm wurden davon zu jeder Titration herausgenommen. Für A_2 wurde bei jeder Bestimmung der Kaustizität ein Mittel von 0,35 ccm angenommen. In der hier folgenden Tabelle sind die beobachteten Werte von $A_1 - A_2$ mit denen verglichen, welche sich aus dem Werte für a berechnen. Die Zeit ist in Minuten ausgedrückt:

Zeit	A_1-A_2 beobachtet	A_1-A_2 berechnet	Fehler	$a = \frac{u_0-u_t}{u_0 u_t t}$
5	10,24 ccm	10,36	−0,12	5,625
15	6,13	6,07	+0,06	5,37
25	4,32	4,29	0,03	5,405
35	3,41	3,32	0,09	5,27
55	2,31	2,29	0,02	5,385
120	1,10	1,13	−0,03	5,645

Mittlerer Wert von $a = 5,45$.

II. Reihe. Temperatur von 21,0—21,3°, Dieselbe Mischung wie bei der ersten Reihe. $A_2 = 0,35$.

Zeit	A_1-A_2 beobachtet	A_1-A_2 berechnet	Fehler	$a = \frac{u_0-u_t}{u_0 u_t t}$
5	10,15 ccm	10,26	−0,11	5,765
15	6,06	5,97	+0,09	5,465
25	4,23	4,21	0,02	5,57
35	3,29	3,25	0,04	5,52
45	2,61	2,65	−0,04	5,70

Mittlerer Wert von $a = 5,60$.

Die berechneten und beobachteten Werte von A_1-A_2 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und beweisen, daſs die Reaktion nahezu frei von sekundären Reaktionen oder anderen störenden Ursachen ist. Wenn die Anfangsperiode der Wirkung nach der Formel (5) eliminiert wird, so reduzieren sich die mittleren Resultate wie folgt: $a = 5,35$ bei 20,5—20,6° und $a = 5,50$ bei 21,0 und 21,3°; daher sind die durch eine einzige Titration unter den obigen Bedingungen erhaltenen Werte wahrscheinlich etwas zu hoch. Die Bedeutung des für a gefundenen Wertes wird aus Gleichung I gewonnen, indem man u und v der Einheit gleich macht. Der *Geschwindigkeitskoeffizient* erscheint dann als die Anzahl von Milligramm-Äquivalenten per Kubikzentimeter (nach der angenommenen Theorie der Massenwirkung), welche in einer Minute innerhalb einer normalen Lösung aufeinander wirken.

Es muſs bemerkt werden, daſs bei einigen Versuchsreihen der berechnete Wert von a statt zu wachsen sich stetig verminderte, obwohl alle oben genannten Vorsichtsmaſsregeln angewendet wurden; vielleicht wird eine weitere Untersuchung ergeben, in welcher Weise der Fundamentalsatz und die aus ihm abgeleiteten Formeln modifiziert werden müssen, um der für die Veränderung der konstanten Diffusion etc. notwendigen Korrektion Rechnung zu tragen.

Einfluſs der Temperatur. Um die Relation zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten und der Temperatur zu studieren, bereitete Vf. 2 l einer $^1/_{32}$-Normal-Ätherlösung. Zu jeder Bestimmung wurden davon 100 ccm genommen, auf die betreffende Temperatur gebracht, mit 25 ccm einer 1,01/8-Normal-NaHO-Lösung versetzt, dann verschlossen und so lange, bis man die normale Oxalsäure hinzusetzte, auf einer konstanten Temperatur erhalten. Die Zeit der Einwirkung variierte zwischen 20 Minuten bei niedriger Temperatur und 4 Minuten bei der höchsten Temperatur. Da 100 ccm der $^1/_{32}$-Normal-Ätherlösung auf 1 Volum von 125 ccm gebracht wurden, so war die Lösung $^1/_{40}$ normal in bezug auf den Äther oder $u_0 = 0,025$. Das Alkali wurde aus einer vollen Bürette zugesetzt und hierzu wurde etwa eine Zeit von 10 Sekunden in Anspruch genommen. Die Werte von u_0 und v_0 differierten in keinem Falle um mehr als 2—3 p. c.; meistens aber war die Differenz bedeutend geringer. Behufs der Bestimmung der Kaustizität wurde für A_2 bei dieser Versuchsreihe der Wert von 0,5 ccm angenommen. Die Resultate wurden nach Gleichung (V) berechnet und in der folgenden Tabelle in der zweiten Kolumne (a beobachtet) zusammengestellt. Die mittleren Temperaturen finden sich in der ersten Rubrik. Unter a berechnet sind die Werte von a aufgestellt, welche aus verschiedenen empirischen Formeln (s. u.) erhalten wurden.

III. Reihe.

t	a beobachtet	a berechnet		
		A	B	C
3,6° C.	1,418	1,351	1,583	1,543
5,5	1,680	1,645	1,695	1,684
6,0	1,782	1,728	1,735	1,731
6,6	1,730	1,826	1,788	1,793
7,2	1,920	1,928	1,848	1,861
11,0	2,563	2,623	2,373	2,428
12,4	2,788	2,906	2,630	2,707
12,7	2,875	2,969	2,690	2,768
19,3	4,568	4,567	4,403	4,490
20,0	4,732	4,771	4,630	4,716
20,4	4,779	4,882	4,763	4,848
20,9	4,989	5,031	4,934	5,018
23,6	6,010	5,903	5,933	6,003
27,0	7,243	7,186	7,371	7,414
28,4	8,034	7,786	8,022	8,049
30,4	8,876	8,740	9,013	9,014
32,9	9,868	10,112	10,349	10,310
34,0	10,92	10,79	10,97	10,91
35,0	11,69	11,46	11,56	11,48
37,7	13,41	13,52	13,23	13,09

Die weiter unten aufgeführten Gleichungen dienen zur Berechnung der Werte von A mit folgenden wahrscheinlichen Fehlern:

Für Formel (A) wahrscheinlicher Fehler $= \pm 0{,}087$
" " (B) " " $= \pm 0{,}107$
" " (C) " " $= \pm 0{,}112$.

Durch eine graphische Darstellung der obigen Resultate wurde für die Punkte, deren Koordinaten t und a sind, eine Kurve gefunden, welche der folgenden Gleichung entspricht:

$$(7{,}5 + a)\,(62{,}5 - t) = 521{,}4$$

oder:

$$a = \frac{521{,}4}{62{,}5 - t} - 7{,}5 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (A)$$

Aber da es gebräuchlich ist, für derartige Untersuchungen Gleichungen von der Form

$$a = A + Bt + Ct^2 + \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; .$$

aufzustellen, so wählte Vf. sieben Punkte, welche der Kurve des Diagramms am besten entsprechen und berechnete daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate die konstanten Koeffizienten A, B, C . . wie folgt:

$$a = 1{,}55 - 0{,}022\,t + 0{,}0088\,t \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (B)$$

Der Koeffizient B der empirischen Formel kann gleich Null gemacht werden, ohne die Form der Kurve merklich zu beeinträchtigen. Die wahrscheinlichste Gleichung für die zwei Konstanten ist dann:

$$a = 1{,}436 + 0{,}0082\,t^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (C)$$

Diese Konstanten wurden aus sämtlichen Beobachtungen der dritten Reihe nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet. Die Kurven, welche durch diese drei Gleichungen repräsentiert werden, liegen ganz nahe bei einander und entsprechen den beobachteten Werten gut. Eine noch gröfsere Annäherung kann durch die Gleichung:

$$a = A + Ct^2 + Dt^3$$

erhalten werden, doch ist es unmöglich, die genaue Form der Gleichung festzustellen, welche der in Rede stehenden Reaktion am besten entspricht. Immerhin aber wird man

den Satz als richtig annehmen können, daſs die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit nahezu der zweiten Potenz der Temperatur proportional ist. (Amer. Chem. Journ. **3.** 340—49. Dez. 1881. North Bend, Ohio.)

Kleine Mitteilungen.

Glöckner's Verfahren zur Herstellung eines blasenfreien Gusses. Dieses an die Hüttenwerks-Besitzer Gebrüder GLÖCKNER in Tschirndorf patentierte Verfahren hat den Zweck, einen sehr dichten und blasenfreien Guſs herzustellen, welcher, in Koquillen gegossen, einen strahligen Hartguſs ergiebt. Nach demselben wird Roheisen im Frischfeuer oder im Puddelofen geschmolzen und nachdem dasselbe herausgenommen und erkaltet ist, in einem Cupolofen unter Zusatz von Gieſserei-Roheisen nochmals niedergeschmolzen und erst dann zu Guſswaaren verwendet. Der Prozentsatz des umgeschmolzenen Roheisens als Zusatz zum Gieſserei-Roheisen richtet sich ganz darnach, wie weit man z. B. den Koquillen-Guſs weich oder abgehärtet erhalten will; je bessere Eisensorten verwendet werden, desto besser wird auch der Guſs. Aus einer Kostenberechnung ergiebt sich der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der Verwendung von Holzkohlen- und Spiegel-Roheisen hinsichtlich der billigeren Gestehungskosten (in einem speziellen Falle sind diese um 40 p. c. niedriger). Die relative Festigkeit des nach obigem Verfahren dargestellten Materials ist ebenfalls etwas gröſser, als die des gewöhnlichen Hartgusses aus 30 pc. Schmalkaldener Spiegeleisen und 70 pc. Holzkohlenroheisen. (GLASER's Ann. **9.** 72; Österr. Ztschr. **29.** 591, 5. Nov. 1881.)

Bereitung des fromage de Brie, von M. STÖRK. — Die kuhwarme Morgenmilch wird nach dem Abseihen mit der Sahne der vorigen Abendmilch gemischt, dann auf 25—28° R. erwärmt und hierauf Lab zugesetzt. Die Milch bleibt nun bis zum vollständigen Gerinnen zugedeckt stehen. Der Käsestoff wird von den Molken durch starkes Umarbeiten getrennt und unter Druck in Formen von 30 cm Durchmesser und 4 cm. Höhe gepreſst, worauf ein darüber gelegtes Brett mit einigen Pfunden beschwert wird. Nachdem die Molke abgelaufen ist, wird der Käse herausgestürzt und zwar in eine zweite Form, die mit einem Tuche ausgeschlagen ist. Nach halbstündigem Pressen wird diese Operation wiederholt und dies geschieht nun alle 2 Stunden, 36 Stunden hindurch. Zuletzt wird der Käse noch eine Stunde lang ohne Tuch gepreſst, sodann auf beiden Seiten mit Salz eingerieben, was in 24 Stunden abermals geschieht. Nach 3 Tagen wischt man die Käse ab und legt sie, wenn trocken, in ein Faſs zwischen 10 cm dicken Lagen von feinem Strohhäcksel. Dieses Faſs wird an einem trockenen kühlen Ort aufbewahrt, bis die Käse reifen, was in etwa 6 Wochen geschieht. Man glaubt, daſs die im Herbste fabrizierten die besten sind; ist dem wirklich so, so werden jedenfalls Temperaturextreme einen nachteiligen Einfluſs auf die Reife ausüben. (Bad. Landw. Wochbl.; Ind.-Blatt **18.** 334. 22. Oct. 1881.)

Inhalt: Anschütz, R., Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure 203; Rechtsweinsäure und Linksäpfelsäure 203. — Bötsch, K., Unvollkommene Verbrennung von Gasen 193. — Bourgoin, E., Cyankalium auf trichloressigsaures Kalium 202. — Brauner, B., Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen Systeme 201. — Brühl, J. W., Optische und thermische Eigensch. flüssiger Kohlenstoffverbb. 202. — Clarke, F. W., Atomgewichte der Elemente 200. — Erlenmeyer, E., und C. L. Müller, Halogenierte und hydroxylierte organ. Säuren 202. — Fischer, E., Furfurol 203. — Foerster, P., Gelbe Farbstoffe 202. — Friedrich, R., Zersetzung von halogensubstituierten Crotonsäuren durch Alkalien 202. — Gantter, Fr., und C. Hell, Bromsubstitutionsprodukte der Korksäure 203. — Garzarolli-Thurnlackh, K., Zinkäthyl auf Butylchloral 203. — Glöckner's Verfahren zur Herstellung eines dichten und blasenfreien Gusses 208. — Hartley, W. N., Molekularstruktur u. Absorptionsspektren der Kohlenstoffverbb. 193. — Kiliani, H., Darst. von Milchsäure 202. — König, F., Darst. der Bernsteins. 208. — Marpmann, G., Theorie der übersätt. Salzlösungen 200. — Maumené, E. J., Theorie der Formiate 193. — Menschutkin, N., Ätherifizierung der Oxysäuren 203. — Müller-Erzbach, W., Best. der chem. Verwandtschaft der Metalle 200. — Odling, Konsitut. der chem. Verbb. 197. — Ogier, J., Oxychloride d. Schwefels 195. — Ostwald, W., Kalorimetr. Studien 197. — Pagliani, St., Spez. Wärmen von Salzlösungen 201. — Sapper, E., Einw. der Halogenwasserstoffe auf die Äther 203. — Schulze, K. E., Phoron aus Glycerin 202. — Störk, M., Bereitung des fromage de Brie 208. — Thomsen, J., Brechungsvermögen und Verbrennungswärme 202. — Walton, E. M., Verflüssigung und Kälteerzeugung durch Einw. fester Körper 197. — Warder, R. B., Geschwindigkeit der Verseifung des Essigsäureäthyläthers 203.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 14. **Chemisches Central-Blatt.** 5. April 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

D. Mendelejeff, Das *periodische Elementensystem.* Anläfslich mehrerer durch Marignac, Delafontaine, Cleve und Nilson neu entdeckter Cerit- und Gadolinitmetalle erinnert Vf., dafs gemäfs den angewandten Trennungsmethoden (verschiedene Löslichkeit der Doppelsalze in einer K_2SO_4-Lösung, ungleiche Zersetzbarkeit der salpetersauren Salze, verschiedene Löslichkeit ameisensaurer Salze und verschiedene Energie der basischen Eigenschaften) und den Unterscheidungsmethoden (Oxydierbarkeit, Farbe der Salze und Oxyde, Emissions- und Absorptionsspektrum und Äquivalent der Oxyde) neben den schon früher bekannten Ce, La, Di, Y nur noch das Scandium, Sc, und Ytterbium, Yb (von Nilson rein dargestellt, ohne Absorptionsspektrum) als sichergestellt zu betrachten seien. Die übrigen, namentlich die ein Absorptionsspektrum gebenden Metalle sind höchst wahrscheinlich noch Gemenge, wie dies auch für Erbium erwiesen wurde, das Bunsen und Bar, wie auch Cleve für ein selbständiges Element hielten, während es Sc, Yb, Er, Tr u. a. enthielt. Rücksichtlich der Äquivalentgröfse der Oxyde kann man alle Cerit- und Gadolinitmetalle in folgende Gruppen einteilen: 1. Scandiumoxyd 45,35; 2. Yttriumoxyd 75,7; 3. Lanthanoxyd 108, Ceroxyd 110, Didymoxyd 114, Philippiumoxyd (Delafontaine) 99, Terbiumoxyd (Marignac) 115, Erbiumoxyd (Marignac) 117,7 oder (Cleve) 127, Oxyd des Yα 120 und Yβ 115,6 (Marignac). — 4. Ytterbiumoxyd 130,3, Thoriumoxyd 131 und das zweifelhafte Delafontaine'sche Decipiumoxyd 130. Die Differenz der Äquivalente der Oxyde verschiedener Gruppen beträgt nahezu 30; bei Annahme der Formeln R_2O_3 ergiebt sich demzufolge für die Metalle selbst die Differenz nahe 45, der gewöhnlichen Differenz zwischen den Metallen verschiedener Perioden des Systemes. Nachdem die Untersuchungen von Nilson und Cleve gezeigt haben, dafs das Scandium seinem Atomgewichte (44) und den Eigenschaften aller seiner Verbindungen nach dem Ekabor des Vf's. vollkommen entspricht, erscheint seine Stellung im Systeme nicht im geringsten zweifelhaft, um so weniger, als die Individualität des Scandiums dadurch bekräftigt erscheint, dafs es ein (in K_2SO_4-Lösung) unlösliches doppeltschwefelsaures Salz giebt (bei BeO ist es löslich) und ein niedriges Äquivalentgewicht des Oxydes besitzt. Ebenso augenscheinlich ist die Stellung des Y, La, Ce und Th in der Nachbarschaft von Ti, Zr, Nb und Ta. Die Stellung des Yb (wenn sein Oxyd nach Yb_2O_3 zusammengesetzt, daher Yb = 173 [Nilson] ist) hinter Sc = 44, Y = 89, La = 138 kann auch als den von Marignac und Nilson angegebenen Haupteigenschaften des Ytterbiums entsprechend angesehen werden, wenn auch das Volum des Oxydes für diese Stellung etwas klein ist (Sc_2O_3 35, Y_2O_3 45, La_2O_3 50, Yb_2O_3 43). Die Stellung des Didyms in der V. Gruppe (seine Oxyde als Di_2O_3 und Di_2O_5 aufgefafst) bestätigt Brauner in einer noch nicht publizierten Arbeit. Dem Atomgewichte Di = 146 und dem Mangel an Kriterien vollkommener Reinheit für die Di-Salze gemäfs ist indes denkbar, dafs die Geschichte des Di, wie auch der übrigen Cerit- und Gadolinitmetalle mit Absorptionsspektrum noch nicht abgeschlossen ist. Das periodische System gestaltet sich also gegenwärtig nachstehend:

			1	2	3	4	5	6
R_2O	I		Li = 7	K = 39	Rb = 85	Cs = 133		
RO	II		Be = 9	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137		
R_2O_3	III		B = 11	Sc = 44	Y = 89	La = 138	Yb = 173	
RO_2	IV	(H_4C)	C = 12	Ti = 48	Zr = 90	Ce = 142		Th = 231
R_2O_5	V	(H_3N)	N = 14	V = 51	Nb = 94	Di = 146	Ta = 182	
RO_3	VI	(H_2O)	O = 16	Cr = 52	Mo = 96		W = 184	U = 240
R_2O_7	VII	(HF)	F = 19	Mn = 55				
RO_4				Fe = 56	Ru = 103		Os = 192?	
	VIII			Co = 58	Rh = 104		Jr = 193	
				Ni = 59	Pd = 106		Pt = 195	
R_2O	I	H = 1	Na = 23	Cu = 63	Ag = 108		Au = 196	
RO	II		Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112		Hg = 200	
R_2O_3	III		Al = 27	Ga = 69	Jn = 113		Tl = 204	
RO_2	IV	(H_4R)	Si = 28	?? 72	Sn = 118		Pb = 206	
R_2O_5	V	(H_3R)	P = 31	As = 75	Sb = 120		Bi = 209	
RO_3	VI	(H_2R)	S = 32	Se = 79	Te = 125?			
R_2O_7	VII	(HR)	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127			

(Z. rusk. chim. obsc. **13**. 517—20. Nov. [8.* Okt.] 1881.)

Berthelot, Über die *Doppelhaloïdsalze des Quecksilbers.* Der Vf. hat zuerst das Salz studiert, welches durch Verbindung äquivalenter Mengen Chlorkalium und Quecksilberchlorid entsteht; das Salz KCl, HgCl, HO; es verliert beim Trocknen sein Krystallwasser. Um die Bildungswärme desselben zu erfahren, muſs man die Lösungswärme des Doppelsalzes und die seiner Komponenten kennen, sowie auch die Wärme, welche durch Mischung der Lösungen der letzteren frei wird:

1.	KCl, HgCl (210 g) gelöst in 40 Tln. Wasser bei 14° absorbiert	—7,52 cal
	KCl, HgCl, HO (219 g) „ „ „ „ „	—8,33 „
2.	KCl + Wasser absorbiert bei 14°	—4,5 „
3.	HgCl + Wasser „ „	—1,5 „.

Durch Mischung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Chlorkalium:

KCl (1 Äq. = 2 l) + HgCl (1 Äq. = 4 l) bei 14° wurden entwickelt . . +0,39 cal.

Diese letztere Zahl beweist, daſs zwischen den beiden Chloriden selbst in sehr verdünnten Lösungen Verbindung stattfindet. Die Bildungswärme des Doppelsalzes erhält man aus diesen Zahlen.

Erster Cyklus:		Zweiter Cyklus:	
KCl + Wasser . . .	—4,5 cal	HgCl + KCl = HgCl, KCl . .	x
HgCl + Wasser . . .	—1,5 „	Auflösung	—7,5 cal
Gemenge der beiden Lösungen	+0,4 „		—7,5 + x cal.
	—5,6 cal		

Hieraus berechnet sich x = +1,9 cal.

Für die Hydratationswärme des Doppelsalzes hat man:

HgCl, KCl + HO flüssig = HgCl, KCl, HO entw. —7,5—(—8,3) = +0,8 cal.

Nimmt man das Wasser fest an, so hat man +0,1 cal.

Die totale Bildungswärme des wasserhaltigen Doppelsalzes, ausgehend von flüssigem Wasser und von den beiden einfacheren Anhydridsalzen entwickelt: +2,7 cal.

Das Doppelchlorid KCl, 2 HgCl (345,5 g) absorbiert beim Auflösen in seiner 40 fachen Menge Wasser bei 14°: —9,5 cal; sein Hydrat KCl, 2 HgCl, 2 HO (363,5 g) . . . —11,3 cal

Für die Mischung der Lösungen beider einfachen Salze hat man ferner:

2 HgCl (1 Äq. = 4 l) + KCl (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . . . +0,43 cal,

ein nahezu ebenso groſser Wert, als für gleiche Äquivalente.

Hieraus leitet sich ab:

Erster Cyklus:		Zweiter Cyklus:	
KCl + Wasser	—4,5 cal	2HgCl + KCl	x
2HgCl + Wasser . . .	—3,0 „	Auflösung	—9,5 cal
Gemenge der Lösungen . .	+0,4 „		x—9,5 cal
	—7,1 „		

$$x = +2{,}4\ \text{cal.}$$

Die Verbindung des Doppelsalzes mit flüssigem Wasser:

2HgCl,KCl,2HO entwickelt + 1,8; für festes Wasser . . . . . +0,4 cal.

Der Vf. hat auch das krystallinische Salz 3HgCl,2KCl,3HO, welches als eine Verbindung der beiden vorhergehenden Salze angesehen werden kann, untersucht; bei dieser Verbindung wird nur eine ganz unmerkliche Menge Wärme entwickelt.

Weiter wurden noch die Lösungen von Chlorkalium und Quecksilberchlorid in anderen Verhältnissen auf einander einwirken gelassen. Man erhält:

4HgCl (1 Äq. = 4 l) + KCl (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . . . . +0,36 cal.

Diese Zahl kann als identisch mit +0,43 und +0,39 angesehen werden (s. o.). Es scheint demnach nicht, als wenn sich innerhalb einer Lösung ein an Quecksilber reicheres Doppelchlorid bildet. Dagegen erhielt man für:

HgCl (1 Äq. = 4 l) + 2KCl (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . . . . +0,61 cal

eine Zahl, welche entweder die Existenz eines an Chlor reicheren Doppelchlorides oder die Fortexistenz einer verhältnismäfsig gröfseren Menge von KCl,HgCl andeutet.

Das *Doppelbromid* KBr,2HgBr,2HO ist ein sehr schön krystallisiertes Salz. Vf. hat zunächst die Lösungswärme desselben in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande bestimmt. Da die Löslichkeit in reinem Wasser nur gering ist, so wurde es in Bromkaliumlösung gelöst:

KBr,2HgBr fest + 5KBr gelöst (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . . . . —2,73 cal
KBr,2HgBr,2HO + 5KBr gelöst (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . . . —6,07 „

Hieraus berechnet sich die Hydratationswärme des Doppelsalzes:

KBr,2HgBr + 2HO flüssig . . . +3,34; Wasser fest . . . . . +1,9 cal,

also viel gröfsere Werte als für das Doppelchlorid.

Die Lösungswärme des Bromkaliums in seinem 40fachen Gewichte Wasser beträgt nach des Vf's. Untersuchungen für KBr = 119,1 g bei t^{0}:

$$-5{,}13\ \text{cal} + 0{,}038\ (t - 18).$$

Aber es handelt sich hier um die Lösung von Bromkalium in einer Lösung, welche bereits 1 Äq. Bromkalium in 2 l Flüssigkeit enthält. Für solche Lösungen erhielt Vf. bei 11° eine um 0,14 cal geringere Zahl als die für reines Wasser berechnete.

Die Lösungswärme des Quecksilberbromides in Wasser hat nicht direkt bestimmt werden können wegen der geringen Löslichkeit des Salzes. Der Vf. hat deshalb die Wärmemengen miteinander verglichen, welche man erhält, wenn man einerseits das feste und andererseits das gelöste Bromid mit einer Flüssigkeit behandelt, welche chemisch darauf einwirkt und dasselbe sehr schnell löst, wie z. B. Brom-, Jod- oder Chlorkalium oder besser noch Cyankalium. Diese Versuche sind sehr delikater Natur wegen der starken Verdünnung der Quecksilberbromidlösungen; deshalb steigt auch der wahrscheinliche Fehler auf ±0,2. Folgende Resultate wurden bei 12° erhalten:

Mit einer Lösung von KBr	—1,70 cal
„ „ „ „ KCl	—1,77 „
„ „ „ „ KJ	—1,38 „
„ „ „ „ KCy	—1,93 „
Im Mittel	—1,70 cal.

Diese Mittelzahl hat Vf. als die Lösungswärme des Quecksilberbromides in reinem Wasser angenommen. Sie weicht nicht sehr von der Lösungswärme des Quecksilberchlorides und Quecksilbercyanides ab.

Die Bestimmung der Lösungswärme des Quecksilberjodides in reinem Wasser nach

der gleichen Methode konnte wegen der sehr geringen Löslichkeit dieses Salzes (0,044 g im Liter bei 12°) nicht bestimmt werden.

Untersuchen wir nun die Reaktion des Quecksilberbromides, gelöst in einer Lösung von Bromkalium. Diese Reaktion entwickelt eine sehr beträchtliche Wärmemenge, woraus sich die Bildung von Doppelbromiden, selbst in gelöstem Zustande, ergiebt. Bei einer Reihe von sehr sorgfältig ausgeführten Versuchen wurde gefunden:

HgBr (1 Äq. = 40 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) bei 8°	+2,41 cal,
andererseits im Mittel von vier Versuchsreihen bei 10°	+2,50 „.

Die Differenz dieser Zahlen liegt innerhalb der Fehlergrenze:

HgBr (1 Äq. = 40 l) + 2KBr (1 Äq. = 2 l) bei 8°	+4,09 cal }
Ferner im Mittel von vier anderen Versuchsreihen bei 10° . . .	+4,09 „ }
HgBr (1 Äq. = 40 l) + 3KBr (1 Äq. = 2 l) bei 8°	+4,46 „
HgBr (1 Äq. = 40 l) + 4KBr (1 Äq. = 2 l) bei 8°	+4,80 „ }
Ferner im Mittel von vier anderen Versuchsreihen bei 10° . . .	+5,00 „ }

Man findet ferner:

2HgBr (1 Äq = 40 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) bei 8°	+2,75 „.

Die Verdünnung der Bromkaliumlösung mit derjenigen Menge reinem Wasser, welche das Quecksilberbromid löst, ist nur von sehr geringem Einflusse und die dabei beobachtete Wärmetönung liegt innerhalb der Fehlergrenze.

KBr (1 Äq. = 2 l) + 5 l Wasser bei 11°	−0,07 cal.

Diese Zahlen zeigen, daſs die beiden einfachen Bromide, wenn ihre Lösungen miteinander gemischt werden, sich unter Entwickelung einer beträchtlichen Menge Wärme verbinden: Die Bildung der Doppelsalze spielt eine bedeutende Rolle bei den Wechselzersetzungen. Auf Grund der obigen Daten läſst sich die Bildungswärme des Doppelbromides KBr,2HgBr und seines Hydrates mit 2HO bestimmen.

Erster Cyklus:

2HgBr + Wasser . . .	−3,4 cal
HBr + Wasser enthaltend 5KBr (1 Äq. = 2 l) bei 14° . .	−5,1 „
Mischung beider Lösungen .	+8,9 „
	−1,9 cal

Zweiter Cyklus:

KBr + 2HgBr	x
Auflösung in der Lösung, welche 5KBr enthält . . .	−2,7 cal
	x−2,7 cal

x = +3,1 cal.

Dies ist die Wärmemenge, welche durch Vereinigung der beiden wasserfreien Bromide KBr + 2HgBr entwickelt wird. Die Bildung des wasserhaltigen Bromids KBr,2HgBr,2HO aus Wasser und wasserfreiem Salz ist +3,3, folglich die totale Bildungswärme des wasserhaltigen Salzes +6,4. Diese Bildungswärme resultiert hauptsächlich aus der Verbindung des wasserfreien Salzes mit Wasser. Nach den für die Mischung der einfachen Salzlösungen erhaltenen Zahlen scheinen Doppelsalze zu existieren, welche reicher an Kaliumbromid sind.

Doppelcyanid, HgCy,KCy. Für dasselbe wurde erhalten:

HgCy fest + KCy fest = HgCy,KCy entwickelt	+8,3 cal.

In gelöstem Zustande entsteht das Doppelsalz gleichfalls:

HgCy (1 Äq. = 4 l) + KCy (1 Äq. = 2 l) bei 14° entwickelt . .	+6,21 cal
„ + 2KCy „ „ . .	+6,34 „
„ + 4KCy „ „ . .	+6,46 „
„ + 8KCy „ „ . .	+6,60 „.

Diese Zahlen weichen kaum voneinander ab. Sie scheinen die Bildung ein und derselben Verbindung anzudeuten. Man hat ferner:

2HgCy (1 Äq. = 4 l) + KCy (1 Äq. = 2 l) bei 14°	+7,08 cal
4HgCy (1 Äq. = 4 l) + KCy	+7,30 „.

Dies zeigt die Existenz eines zweiten Salzes an, welches reicher an Quecksilber ist.

Vielleicht entspricht dasselbe dem Chlorid, Bromid, resp. Jodid vom Typus 2HgR,KR. (C. r. **94.** 380—85. [13.*] Febr.)

Doppeljodide, 2HgJ,KJ und 2HgJ,KJ,2HO. Beide Salze wurden in einer Lösung von Jodkalium aufgelöst.

2HgJ,KJ gelöst in 13KJ (1 Äq. = 2 l) bei 14°	—1,43 cal
2HgJ,KJ,2HO „ „ „	—1,61 „.

Diese Lösung vollzieht sich in zwei Zeitabschnitten, indem das Salz sich zuerst unter Bildung von rotem Jodid zersetzt, welches sich dann wieder auflöst. Das Trocknen dieses Doppelsalzes mufs bei möglichst niedriger Temperatur geschehen, wobei man sorgfältig das Schmelzen zu vermeiden hat; anderenfalls tritt eine Dissociation ein. Infolge des letzteren Umstandes sieht man beim Erstarren nicht selten eine gewisse Menge des roten Jodids in freiem Zustande auftreten. Mit einem in dieser Weise zersetzten Salze erhielt Vf. beim Auflösen in derselben Jodkaliumlösung nur —0,68 statt —1,43 cal. Um aus diesen Zahlen die Bildungswärme des Doppeljodides zu berechnen, mufs man noch folgende Daten hinzunehmen:

Auflösung des Jodkaliums bei 13,4° in einer Lösung desselben Salzes	—4,86 cal.

Diese Zahl ist etwas niedriger als die Lösungswärme des Jodkaliums in reinem Wasser, welche nach des Vf's. eigenen Untersuchungen bei 14° —5,21 cal beträgt.

Die Lösung des Quecksilberjodids HgJ (krystallisiert) in einer Lösung, welche 3KJ (1 Äq. = 2 l) enthält, entwickelt bei 12,3° +2,8 cal. Dieselbe Lösung giebt mit Quecksilberjodid im Momente der Fällung desselben +2,6 cal, welche Zahl nicht sehr von der vorigen abweicht. Wenn man eine geringere Menge Jodkalium nimmt, so ist die Lösung: mit 1 Äq. KJ (1 Äq. = 2 l) erhält man nur eine Wärmeentwickelung von +1,7 cal, also etwa $^2/_3$ der obigen Zahl; mit $1^1/_2$ KJ (1 Äq. = 2 l) dagegen ist die Lösung vollständig und es entwickeln sich +2,1 cal; mit 2KJ (1 Äq. = 2 l) +2,3 cal. Ein grofser Überschufs von Jodkalium liefert denselben Wert wie 3KJ, nämlich +2,8 cal.

Auf Grund dieser Thatsachen ergiebt sich für die Bildungswärme des Doppeljodids KJ,2HgJ folgende Rechnung:

Erster Cyklus:		Zweiter Cyklus:	
KJ gelöst in einer Flüssigkeit, welche 7KJ (1 Äq. = 2 l) enthält bei 14°	—4,9 cal	KJ + 2HgJ rot	x
Auflösung von rotem 2HgJ in dieser Flüssigkeit	+5,6 „	Auflösung in der 7KJ enthaltenden Lösung	—1,4 cal
	+0,7 cal		x—1,4 cal

x = +2,1 cal.

Diese Zahl repräsentiert die Wärmemenge, welche durch Verbindung von trockenem Jodkalium mit rotem Quecksilberjodid entwickelt wird, aber die beinahe gelbe Farbe des Doppeljodids und verschiedene andere Umstände führen zu der Annahme, dafs es das gelbe Jodid ist, welches bei der Bildung des Doppelsalzes interveniert. Man hat dann:

KJ + 2HgJ gelb, entwickelt	+5,1 cal

und für die Bildung des Hydrates:

KJ,2HgJ + 2HO flüssig entwickelt	+0,2 cal.

Diese würde für festes Wasser einen negativen Wert geben, ein Umstand, dem Vf. schon mehrmals (beim wasserhaltigen buttersauren Natron, essigsauren Strontian etc.) begegnet ist.

Schliefslich erhält man für die totale Bildungswärme dieses Hydrates aus seinen drei Komponenten KJ + 2HgJ + 2HO flüssig, entw. + 2,3 cal (rotes Jodid) und + 5,3 cal (gelbes Jodid). Dieses Salz existiert übrigens in den Lösungen; seine Bildung ist gerade die Bedingung, welche die Lösung des Quecksilberjodids bewirkt.

Aus allem Vorhergehenden folgt, dafs die vier einfachen Haloidsalze des Quecksilbers sich mit dem entsprechenden Kaliumhaloidsalz zu einem oder mehreren Doppelsalzen verbinden, welche sowohl in krystallisiertem Zustande, als auch in ihrer Lösung existieren. Diese Salze spielen eine Hauptrolle bei den Wechselzersetzungen der Salzlösungen, die bald gezeigt werden sollen.

Doppelsalze mit zwei Halogenen. Bekanntlich verbinden sich das Chlorid, Bromid, Jodid und Cyanid des Quecksilbers untereinander zu Salzen, welche mitunter krystallisier-

bar sind. Vf. hat die Bildungswärme dieser Salze nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt: auf nassem Wege, indem er mit Lösungen arbeitete, und auf trockenem Wege, indem er zwei einfache Salze in äquivalenten Mengen zusammenschmolz und das Produkt in einem geeigneten Lösungsmittel löste. Diese Untersuchung hat interessante Resultate in bezug auf die succesiven physikalischen und chemischen Änderungen der Doppelsalze ergeben.

Die Chlorjodide des Quecksilbers sind von LIEBIG, BOULLAY, LASSAIGNE und Anderen studiert. Eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid mit rotem Quecksilberjodid zusammengerieben, scheint davon nicht mehr zu lösen als reines Wasser. Man erhält:

2 HgCl (1 Äq. = 4 l) + KCl (1 Äq. = 2 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) entw. . +13,76 cal.

Beide Reaktionen, einzeln vorgenommen, ergaben bei 14°:

HgCl (1 Äq. = 4 l) + KCl (1 Äq. = 2 l)	+ 0,39 cal
HgCl (1 Äq. = 4 l) + KJ (1 Äq. = 2 l)	+13,54 „

zusammen +13,93 cal, welche Zahl gut mit der obigen übereinstimmt. Für die Bildung des Quecksilberjodids bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorid bei 14° erhält man:

2 HgCl (1 Äq. = 4 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) . . . . +13,68 cal,

also einen Wert, welcher nicht sehr von demjenigen abweicht, den man für gleiche Äquivalente erhielt. Hieraus folgt, daſs die Bildung eines Chlorojodids auf nassem Wege in verdünnten Lösungen entweder gar nicht eintritt oder keine wahrnehmbare Menge Wärme entwickelt.

Wenn man auf trockenem Wege Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid zu gleichen Äquivalenten zusammenschmilzt, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche zu einer hellgelben krystallinischen Masse erstarrt. Nach ein oder zwei Tagen bebeckt sich die geschmolzene Masse mit roten Punkten von krystallisiertem Jodid; dieselbe Umwandlung vollzieht sich rascher, wenn man die geschmolzene Masse nach dem Erstarren gepulvert hat. In diesem Falle erhält man mitunter schon sogleich während des Zerreibens ein lebhaft rotes Gemenge. Es scheint demnach, daſs die ursprüngliche Masse entweder eine Verbindung von Chlorid und Jodid, oder wenigstens gelbes Jodid enthält, welches sich freiwillig in rotes Jodid umwandelt. Um diese Umwandlungen genauer zu studieren, löste Vf. das Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid, jedes für sich, und ebenso das unter verschiedenen Bedingungen dargestellte Chlorojodid ebenfalls in dem gleichen Lösungsmittel, nämlich das Chlorid in Wasser und das Jodid, sowie das Chlorojodid in Cyankalium. Das frisch geschmolzene und in eine Schale ausgegossene Chlorid ergab, als es wenige Minuten nach seinem Erstarren in 40 Tln. Wasser gelöst wurde, bei 13° eine Wärmeabsorption von —1,1 cal. Das Salz war vorher nicht gepulvert, sondern nur im Kalorimeter selbst mittels eines Platinspatels zerdrückt worden. Dasselbe Chlorid, nachdem es längere Zeit in krystallisiertem Zustande aufbewahrt und dann gepulvert war, absorbierte —1,5 cal. Hiernach ist das frisch geschmolzene Quecksilberchlorid mit dem krystallisierten Salz nicht identisch. Ein analoger Fall wurde schon für das Chlornatrium von PERSON (Ann. Chim. Phys. [3] **33**. 452) beobachtet; allein für dieses Salz ergab sich eine weit geringere Differenz, nämlich nur 0,09 cal. Die Differenz für das Quecksilberchlorid ist erheblich gröſser, aber doch geringer als die vom Vf. für das gelbe und rote Jodid (+1,5 cal) beobachtete.

Auch zwischen dem krystallisierten und längere Zeit aufbewahrten Quecksilberbromid einerseits und dem frisch geschmolzenen Salz andererseits hat Vf. eine ähnliche Differenz gefunden, indem das letztere +0,3 cal mehr als das erste entwickelte, wenn man es, ohne es zuvor zu pulvern, in Cyankalium löste. Diese Unterschiede zeigen, daſs in der physikalischen Konstitution der Flüssigkeiten gewisse transitorische Zustände existieren, welche man ehemals als „zurückgehaltene Schmelzungswärme in festen Körpern“ bezeichnete.

Das Chlorojodid HgCl,HgJ zeigt noch weit beträchtlichere Abweichungen. Mit einem Salze, welches nach dem Schmelzen gepulvert und zwei Monate lang aufbewahrt war, erhielt man folgende Zahlen:

HgClHgJ + 8KCy (1 Äq. = 2 l) bei 9° entwickelt . .	+31,9 cal		
{HgCl fest + 4KCy (1 Äq. = 2 l	„ . .	+21,9 „	+31,8 cal.
{HgJ rot + 4KCy (1 Äq. = 2 l	„ . .	+ 9,9 „	

Die definitive Verbindungswärme ist demnach fast gleich Null. Wurde dagegen dasselbe Salz geschmolzen, nach einer Stunde in eine Schale gegossen und unzerrieben in Cyankalium gelöst, so entwickelte es +36,1 cal; gepulvert und ohne Verzug ebenso behandelt +35,1 cal. Das Chlorojodid hat demnach eine überschüssige Wärmemenge von

+3,2 cal, resp. +2,2 cal zurückgehalten. Es folgt hieraus, dafs sich das gewöhnliche Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid mit dem festen Doppelsalze unter Wärmeabsorption verbindet; diese Absorption übersteigt sogar beträchtlich die der isolierten Komponenten (+0,4 cal für HgCl; +1,5 cal für HgJ). Sie läfst sich nicht einfach aus einer Differenz zwischen den normalen spezifischen Wärmen der Komponenten und der Verbindung erklären, denn letztere müfste dann die Summe der ersteren um $^2/_3$ übersteigen, was nach allen Analogien nicht angenommen werden kann. Das Salz verliert übrigens diesen Wärmeüberschufs bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, und dies kann durch Pulverisieren sogar sehr rasch erfolgen. Dieses Verhalten erinnert an das der Metalllegierungen von Darcet und Rose, welche sich nach dem Erstarren freiwillig erhitzen. Das Chloralhydrat und -alkoholat zeigen nach dem Festwerden Erscheinungen derselben Art, deren Dauer sich nach des Vf.'s Versuchen auf mehrere Monate ausdehnen kann.

Der Vf. hat noch Chlorojodide anderer Zusammensetzung untersucht, indem er dieselben nach dem Schmelzen und Erstarren pulverisierte und in diesem Zustande mehrere Monate aufbewahrte, bevor er sie mit Cyankalium behandelte:

{HgCl, 2HgJ + 12KCy (1 Äq. = 2 l) bei 13° . . . . . . +41,4 cal
{Berechnet: +21,9 + 19,8 = +41,7.

{2HgCl, HgJ + 12KCy (1 Äq. = 2 l) bei 13° . . . . . . +54,0 cal.
{Berechnet: +43,8 + 9,9 = +53,7.

(C. r. **94.** 482—87. [20*.] Febr.)

Chlorobromide. Auf nassem Wege bietet der Versuch Schwierigkeiten wegen der geringen Löslichkeit des Quecksilberbromides.

HgCl (1 Äq. = 4 l) + HgBr (1 Äq. = 40 l) bei 14° . . . . . +0,2 cal
„ „ „ bei 14,5° . . . . . +0,3 „ .

Diese Zahlen liegen innerhalb der Fehlergrenze. Man hat noch:

2HgCl (1 Äq. = 4 l) + KCl (1 Äq. = 2 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) bei 5° +5,1 cal,

während die Reaktion des Quecksilberchlorides auf beide Salze einzeln (HgCl + KCl und HgCl + KBr), im ganzen +4,8 cal entwickelt. Die Differenz liegt den Fehlergrenzen zu nahe, um daraus auf die Existenz einer Verbindung schliefsen zu können. Bei den Versuchen auf trockenem Wege wurden die Salze frisch geschmolzen und pulverisiert.

HgBr, HgCl + 8KCy (1 Äq. = 2 l) bei 13° . . . . +40,1 cal
HgBr krystallisiert + 4KCy (1 Äq. = 2 l) +18,0 cal}
HgCl „ +21,9 „ } . . . . +39,9 „ .

Die Differenz —0,2 überschreitet die Fehlergrenzen nicht.

{HgBr, 2HgCl + 12KCy (1 Äq. = 2 l) bei 13° . . . . . . +61,8 cal
{Berechnet: 18,0 + 43,8 = +61,8.

{2HgBr, HgCl + 12KCy (1 Äq. = 2 l) bei 13° . . . . . . +57,4 „
{Berechnet: 36,0 + 21,9 = +57,9.

Jodobromide. Auf nassem Wege wurde gefunden:

HgBr (1 Äq. = 40 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 11° entwickelt . . +9,6 cal.

Die Rechnung ergiebt 9,7, wenn man eine einfache Wechselzersetzung annimmt. Ein Versuch mit dem Gemenge beider Salzlösungen ergab:

2HgCl (1 Äq. = 4 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) bei 6° entw. +17,7 cal.

Die Reaktionen der beiden einzelnen Salze (HgCl + KJ) und (HgCl + KBr) würden +13,6 und +4,4, zusammen +18,0 cal entwickeln. Es hat demnach bei der Bildung des Doppelsalzes keine Wärmeentwickelung stattgefunden, und dennoch hat sich ein solches Salz gebildet, da der Niederschlag eine Orangefarbe besitzt, welche viel dunkler ist, als die des roten Jodids, und da eine beträchtliche Menge Quecksilberjodid als Doppelsalz in der Flüssigkeit gelöst geblieben ist. Diese Lösung müfste eine gewisse Menge absorbieren, welche man der beobachteten Wärmetönung hinzuaddieren müfste, wenn die Gesamtmenge des Quecksilbersalzes in ein festes Doppelsalz verwandelt worden wäre.

Umgekehrt tritt das rote Quecksilberjodid, wenn es mit einer Lösung von Bromkalium (1 Äq. = 2 l) zerrieben wird, zum Teil in Lösung, wobei eine geringe Wärmemenge entwickelt wird und ein unlösliches Doppelsalz sich abscheidet. Wenn das Jodid sehr fein verteilt und frisch gefällt ist, so verwandelt es sich in das Orangejodobromid, von dem die Rede war.

Auf trockenem Wege wurde das Jodid und Bromid zusammen geschmolzen. Beide gaben ein gelbliches Salz, welches kein rotes Jodid mehr einzuschließen scheint. Wenn man es pulvert, so bewahrt es seine Stabilität fast ganz, denn selbst nach den zwei Monaten beobachtete man noch keine Spur von regeneriertem rotem Jodid. Das Produkt ist demnach kein Gemenge. Die Bildungswärme wurde durch Auflösen in Cyankalium bestimmt:

{HgBr, HgJ, frisch geschmolzen und pulverisiert + KCy (1 Äq. = 2 l) bei 14° +28,3 cal
{Berechnet: 18,0 + 9,9 = +279.

{2 HgBr, HgJ, gepulvert und 2 Monate aufbewahrt + 12 KCy (1 Äq. = 2 l) „ +46,2 „
{Berechnet: 36,0 + 9,9 = +45,9.

{HgBr, 2 HgJ, gepulvert und 2 Monate aufbewahrt + 12 KCy (1 Äq. = 2 l) „ +39,0 „
{Berechnet: 18,0 + 19,8 = 37,8.

In allen Fällen ist also die Verbindungswärme aus rotem Jodid äußerst gering, wenn nicht negativ. Aus gelbem Jodid beträgt sie im Mittel ungefähr +1 cal.

Chlorocyanid. Man kennt eine derartige Verbindung HgCl, HgCy, welche sehr gut krystallisiert. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, wodurch bei 14°: —2,7 cal absorbiert wurden. Die Lösung ist langsam und schwierig.

HgCl (1 Aq. = 4 l) + HgCy (1 Äq. = 4 l) entwickelt . . . . +0,2 cal.

Erster Cyklus:		Zweiter Cyklus:	
HgCl + Wasser . . .	—1,5 cal	HgCl + HgCy	x
HgCy + Wasser . . .	—1,5 „	Lösung	—2,7 cal
Mischung der Flüssigkeiten .	+0,2 „		x—2,7 cal.

x ist fast gleich Null; d. h. die Bildungswärme des Doppelsalzes ist zu vernachlässigen. Dies verdient um so mehr Aufmerksamkeit, als es sich um krystallisiertes und sehr gut bestimmtes Salz handelt.

Über die Bromo- und Jodocyanide wurde keine eingehende Untersuchung ausgeführt; nur konnte man konstatieren, daß das rote Jodid im Kalorimeter mit einer Lösung von Cyankalium (1 Äq. = 4 l) zerdrückt, im Laufe einer Minute eine Temperaturerhöhung um +0,06°, in zwölf Minuten eine solche von 0,12° etc. ergab (bei 4°). Mit Quecksilberbromid und Cyankalium erhielt man eine Temperaturerhöhung von +0,03° in vier Minuten.

Als Hauptresultat ergiebt sich, daß die Quecksilberdoppelsalze, welche zwei verschiedene Halogene enthalten, in einer gewissen Zahl von Fällen existieren, daß aber ihre Bildungswärme sehr gering ist, wenn man von den normalen einfachen Salzen ausgeht. Die Bildungswärme der Doppeljodide dagegen aus dem gelben Jodid ist merklich und entspricht der Wärme, welche durch die Metamorphose dieses gelben Jodids in das rote entwickelt wird.

Doppelsalze aus Kalium, Quecksilber und zwei Halogenen. Das Kaliumquecksilbercyanid KJ, 2 HgCy, $^1/_2$ HO ist ein schöner, in langen Nadeln krystallisierender Körper. Die Lösung des Hydrats absorbiert bei 14°: —12,4 cal, für die des Anhydrids: —12,0 cal.

Bei gleichen Temperaturen hat man folgende Wärmetönungen:

KJ + Wasser	—5,2 cal
HgCy + Wasser	—1,5 „
KJ (1 Äq. = 2 l) + 4 HgCy (1 Äq. = 4 l) bei 14°	+3,0 „
„ + 2 HgCy „	+2,7 „
„ + HgCy „	+1,9 „
HgCy (1 Äq. = 4 l) + 2 KJ (1 Äq. = 2 l)	+2,3 „
„ + 4 KJ „	+2,5 „.

Hieraus folgt, daß Wärmeentwickelung stattfindet, wenn man Jodkalium, als auch Quecksilbercyanid zu einem Gemenge aus gleichen Äquivalenten beider Salze hinzufügt. Dies erklärt sich in letzterem Falle daraus, daß, wenn man mit gleichen Äquivalenten arbeitet, sich bald der Niederschlag von KJ, 2 HgCy ausscheidet, wobei Krystallisationswärme frei wird. Man ist demnach autorisiert, die Bildung dieses Doppelsalzes selbst in gelöstem Zustande anzunehmen. Bei überschüssigem Jodkalium handelt es sich wahrscheinlich um eine bestimmte Verbindung desselben. Aus den obigen Zahlen berechnet sich:

Erster Cyklus:		Zweiter Cyklus:	
KJ + Wasser bei 14° . .	—5,2 cal	KJ + 2HgCy	x
2HgCy + Wasser . . .	—3,0 „	Anhydrid und Wasser . .	—12,0 cal
Reaktion	+2,7 „		x—12,0 cal.
	—5,5 cal		

x = +6,5 cal.

Diese Zahlen beziehen sich auf wasserfreies Salz. Die Bildung des Hydrats entwickelt +0,4 cal mehr, welche Wärmemenge ungefähr gleich der Schmelzungswärme des Wassers (+0,36 cal) ist. Schliefslich hat man:

KJ + 2HgCy + $\frac{1}{2}$HO: . . . . + 6,9 cal.

Die Formel und Reaktionen dieses Salzes berechtigen dazu, dasselbe auch noch anders aufzufassen, nämlich als Trippelsalz, entstanden durch Verbindung von Quecksilberjodid mit Kaliumquecksilbercyanid, HgJ + HgCy,KCy. Diese Bildung aus einfachen Salzen würde demnach in zwei Phasen stattfinden: zuerst Umwandlung von KJ + 2HgCy in HgJ + HgCy,KCy, welche für das Anhydrid +2,8 cal giebt, und hierauf die Verbindung der beiden letzten Salze, wodurch sich +3,7 cal entwickeln. In der That löst sich das Quecksilberjodid langsam und mit Wärmeentwickelung in dem Doppelcyanid, HgJ + 4HgCy + KCy (1 Äq. = 6 l). Das krystallisierte wasserfreie Jodocyanid giebt, wenn man es vorsichtig erhitzt, ein Sublimat von gelbem Quecksilberjodid, weit unterhalb der Temperatur, bei welcher es unter Bildung von Quecksilber und Cyangas zersetzt wird.

Das *Kaliumquecksilberbromocyanid*, KBr,2HgCy,3HO, ist ein schön krystallisiertes Salz, welches dem Quecksilberbromid ähnelt. Seine Lösungswärme in Wasser von 9° wurde = —12,7 cal, die des Anhydrids = —11,9 cal gefunden. Dies beträgt für die Verbindung mit 3HO: +0,8 (Wasser flüssig) und —1,3 (Wasser fest).

Ferner hat man:

KBr + Wasser bei 9°: —5,5 cal
HgCy + Wasser: —1,5 „

KBr (1 Äq. = 2 l)	+ 4HgCy (1 Äq. = 4 l)	bei 9,5°	. . . . .	+0,59 cal
„	+ 2HgCy „	„	. . . . .	+0,48 „
„	+ HgCy „	„	. . . . .	+0,41 „
HgCy (1 Äq. = 4 l)	+ 2KBr (1 Äq. = 2 l)	„	. . . . .	+0,67 „
„	+ 4KBr „	„	. . . . .	+0,97 „.

Diese Wärmeentwickelungen sind den für das Jodkalium beobachteten parallel, aber geringer. Aus ihnen berechnet sich:

Erster Cyklus:		Zweiter Cyklus:	
KBr + Wasser bei 9° . .	—5,5 cal	KBr + 2HgCy	x
2HgCy + Wasser . . .	—3,0 „	Anhydrid und Wasser . .	—11,9 cal
Reaktion	+0,5 „		x—11,9 cal
	—8,0 cal		

x = +3,9 cal.

Die totale Bildung des wasserhaltigen Salzes entwickelt +4,7 cal. Wird das Anhydrid vorsichtig erhitzt, so giebt es zuerst kein Sublimat von Quecksilberbromid; beim stärkeren Erhitzen schwärzt sich das Salz unter Entwickelung von Quecksilberdämpfen und Cyangas, wobei Quecksilberbromür sublimiert.

Diese Reaktionen gestatten das Bromocyanid ebenfalls als ein Trippelsalz anzusehen. Übrigens würde die intermediäre Umwandlung von

KBr + 2HgCy in HgBr + HgCy,HCy

auf den festen Zustand bezogen —7,0 cal absorbieren.

Das *Kaliumquecksilberchlorocyanid*, KCl,2HgCy,2HO, ist ein weniger schön krystallisiertes Salz, dessen Lösungswärme in Wasser von 14° = —10,4 cal ist; die des Anhydrids bei 9° ist = —9,0 cal. Die Differenz entspricht der Festwerdung des Wassers:

KCl (1 Äq. = 2 l)	+ 4HgCy (1 Äq. = 4 l)	bei 9,5° entw.	. . . .	+0,20 cal
„	+ 2HgCy „	„	. . . .	+0,15 „
„	+ HgCy „	„	. . . .	+0,12 „
HgCy (1 Äq. = 4 l)	+ 2KCl (1 Äq. = 2 l)	„	. . . .	+0,26 „
„	+ 4KCl „	„	. . . .	+0,32 „.

Hieraus berechnet sich:

Erster Cyklus:	
KCl + Wasser . . .	—4,5 cal
2HgCy + Wasser . . .	—3,0 „
Mischung der beiden Lösungen	+0,1 „
	—7,4 cal

Zweiter Cyklus:	
2HgCy + KCl	x
Auflösung	—9,0 cal
	x—9,0 cal

x = +1,6 cal.

Die Bildung des wasserhaltigen Salzes entspricht +3,0 cal. Wird dieses Salz gelinde erhitzt, so bildet sich zuerst kein Sublimat durch einfache Dissociation, bei steigender Temperatur aber schwärzt es sich unter Entwickelung von Quecksilberdämpfen und Cyangas, wobei ein wenig Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid sublimieren. Die intermediäre Umwandlung von KCl + 2HgCy in HgCl + KCy,HgCy ist wenig wahrscheinlich, denn sie würde —10,1 cal absorbieren. (C. r. **94**. 549—54. [27.*] Febr.)

G. André, Thermische Untersuchungen über die *Oxychloride des Magnesiums*. Magnesiumoxychlorid wurde durch Erhitzen von 500 g Wasser mit 400 g krystallisiertem Chlormagnesium und nachträgliches Zusetzen von 20 g gebrannter Magnesia zur siedenden Lösung erhalten. Aus der filtrierten Flüssigkeit schied sich nach längerer Zeit ein weißer, anscheinend amorpher Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskop wie eine Masse kleiner, miteinander verfilzter Nadeln erschien, für welche die Analyse die Formel MgCl,MgO,16HO ergiebt. Die Bildungswärme dieses Doppelsalzes wurde durch Auflösen in verdünnter Salzsäure ($^1/_4$ Äq. per Liter) bestimmt.

MgCl,MgO,16HO + HCl verdünnt entw. . . . . +10,62 cal,

woraus sich die Bildungswärme aus wasserfreiem Chlorid, Wasser und Magnesiumhydrat wie folgt berechnet:

MgCl wasserfrei + MgO Hydrat + 16HO entw. . +21,18 cal, Wasser flüssig,
„ „ „ . + 9,74 cal, Wasser fest.

Wird das Doppelsalz im Vakuum getrocknet, so giebt es gewisse Äquivalente Wasser ab unter Hinterlassung von MgCl,MgO,6HO.

Für die Auflösung in verdünnter Salzsäure wurde gefunden:

MgCl,MgO,6HO + HCl verdünnt entw. . . . . +14,92 cal,

und hieraus berechnet sich:

MgCl wasserfrei + MgO Hydrat + 6HO entw. . +16,88 cal, Wasser flüssig,
„ „ „ . +12,59 cal, Wasser fest.

Durch Verbindung dieses Salzes mit 10HO mit dem erstbeschriebenen Hydrat werden demnach +4,3 cal entwickelt.

Die Verbindung von MgO mit krystallisiertem MgCl,6HO entwickelt

16,88 cal —12,1 cal = 4,78 cal.

Der Vf. hat ferner die Bildungswärme des nach den Angaben von Krause (Ann. **165**. 38) durch Erhitzen von kalcinierter Magnesia mit einer Lösung von Chlormagnesium im Wasserbade erhaltene Oxychlorid, MgCl,10MgO,13HO (bei 120° getrocknet), bestimmt. Dieses Salz giebt beim Auflösen in Salzsäure:

MgCl,10MgO,13HO + 10HCl verdünnt . . . . +141,7 cal,

woraus sich berechnet:

MgCl wasserfrei + 10MgO Hydrat + 13HO entw. . +14,3 cal, Wasser flüssig,
„ „ „ . + 5 cal, Wasser fest.

Im Vakuum getrocknet, hat das Doppelsalz die Formel MgCl,10MgO,16HO und giebt:

MgCl,10MgO,16HO + 10HCl verdünnt, entwickelt +139,5 cal Wasser flüssig,

woraus sich berechnet:

MgCl, wasserfrei + 10MgO Hydrat + 16HO entw. + 16,5 cal Wasser flüssig
„ „ „ + 5,1 „ „ fest.

Von dem einen zu dem anderen Salze gelangt man durch Verbindung von 3HO,

wobei für flüssiges Wasser +2,2 cal entwickelt werden. (Über Natron getrocknet, erhält man ein Salz von der Formel MgCl, 10 MgO, 18 HO, dessen Bildungswärme sich aus dem vorigen; = +18,4 cal für flüssiges Wasser berechnet.

Der Vf. hat ferner 1 Äq. kalcinierte Magnesia mit 1 Äq., resp. 2 Äq. Chlormagnesium geschmolzen. Die hierdurch erhaltenen Verbindungen sind sehr hygroskopisch und lassen sich leicht pulvern, was für die entsprechende Calciumverbindung nicht gilt. Sie zersetzen sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure (1 Äq. im Liter), doch löst sich darin das Magnesium nur mit außerordentlicher Langsamkeit. Sie wurden deshalb in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure (mit 36,42 p. c. SO_3) gelöst und die Verdünnungswärme der Schwefelsäure in Rechnung gezogen.

2 MgCl, MgO + 3 SO_4H verdünnt, entwickelt	+46,9 cal
2 MgCl wasserfrei + MgO entwickelt	+ 9,5 „ ,

wenn man voraussetzt, daß die Magnesia bei ihrer Auflösung in Wasser keine Wärme entwickelt.

Weiter wurde gefunden:

MgCl, MgO + 2 SO_4H verdünnt, entwickelt	+26,8 cal
MgCl wasserfrei + MgO Hydrat „	+ 9,2 „ .

Man hat demnach für die Verbindung von reinem Wasser mit wasserfreiem Oxychlorid:

MgCl, MgO + 16 HO fest . . .	+12,59—9,2 = +3,29 cal
MgCl, MgO + 16 HO fest . . .	+ 9,74—9,2 = +0,54 „
MgCl, MgO, 6 HO + 10 HO . .	= —2,85 cal.

(C. r. **94.** 444—46. [13.*] Febr.)

Max Rosenfeld, *Vorlesungsversuche:* 1. Anwendung von Glasröhren zur Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Eisen. 2. Zur Zersetzung des Wasserdampfes durch Magnesium. 3. Zur Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff (nachträgliche Bemerkung zu **81.** 806). (Ber. Chem. Ges. **15.** 160—62. 13. Febr. [20. Jan.] Teschen.)

4. Organische Chemie.

A. W. Hofmann, *Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide. Einwirkung von Brom auf Acetamid.* Hierbei wurde Methylacetylharnstoff, $CO<^{N(CH_3)H}_{N(C_2H_3O)H}$, erhalten, welcher durch Einwirkung von Wärme in Methylcyanat, Trimethylcyanurat und Dimethylcyanursäure übergeht und beim Erwärmen in überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Entwickelung von Methylcyanat und Kohlensäure *Methyldiacetamid* giebt; letzteres geht, mit Anilin behandelt, in Methylacetamid und Acetanilid über. Vf. beschreibt schließlich das Verhalten des Methylacetylharnstoffes gegen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Anilin und Alkalien. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2725—36. 9. Jan. [28. Novbr.] 1881. Berlin.)

Georg Friese, Notiz über das *weinsaure und salicylsaure Chinolin.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2805—6. 9. Jan. [17. Dez.] 1881. Heidelberg.)

O. Doebner und **W. v. Miller,** Über eine *dem Chinolin homologe Base.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2812—17. 9. Jan. [12. Dez.] 1881.)

W. La Coste, *Verhalten der Additionsprodukte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 186—98. 13. Febr. [27. Jan.] Aachen.)

O. Fischer, Notiz über *Nicotinsäure aus Pyridin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 62—64. 23. [14.] Jan. München.)

Heinr. Kiliani, Über *arabisches Gummi.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 34—37. 23. [3.] Jan München.)

Arthur Meyer, Über *Gentianose.* Diesen krystallinischen Körper extrahierte Vf. in einer im Originale näher beschriebenen Weise aus der Wurzel von Gentiana lutea. Er fand ihn der Formel $C_{36}H_{66}O_{31}$ entsprechend. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 135—38. Jan. [Nov.] 1881. Straßburg.)

E. Mulder, Beitrag zur Kenntnis der *Normalcyanursäure und ihrer Derivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 69—71. 23. Jan. [18. Nov.] 1881. Utrecht.)

M. Nencki und **N. Sieber,** Über *zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffes.* 1. Sulfoharnstoff der Methylacetylencarbonsäure, CH_3—C=C—CO.S.C(NH)NH_2. Dieser entsteht beim Erwärmen von Sulfoharnstoff mit Acetessigäther und wird durch Wasserzusatz aus dem Reaktionsprodukte abgeschieden. 2. Sulfuvinursäure, CH—CO—CO.S.(NH)(NH_2), bildet sich durch eine wie es scheint zwischen Sulfoharnstoff und zweifach halogensubstituierten Säuren ziemlich allgemeine Reaktion, wenn man konzentrierte Lösungen von

Sulfoharnstoff und Dibrombrenztraubensäure aufeinander einwirken läſst. Sie hat die Zusammensetzung der bis jetzt unbekannten Sulfobarbitursäure. (J. prakt. Chem. **25.** 72 bis 81. Dez. 1881. Bern.)

M. Grodzki, Über *äthylierte Sulfoharnstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2754—58. 9. Jan. [19. Dez.] 1881. Berlin.)

Rud. Andreasch, Über weitere Fälle von *Synthesen der Sulfhydantoine mittels Thioglykolsäure.* In dieser Abhandlung wird gezeigt, daſs die vom Vf. früher beim einfachen Sulfhydantoin aufgefundene Synthese auch auf substituierte Cyanamide ausgedehnt werden kann. So verbinden sich Phenylcyanamid und Thioglykolsäure gemäſs der Gleichung:

$$C\begin{matrix}\not\equiv N \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}HS-CH_2 \\ | \\ HO-CO\end{matrix} = H_2O + C\begin{matrix}\not= NH \\ -S-CH_2 \\ \diagdown NC_6H_5-CO\end{matrix}$$

zu *Phenylsulfhydantoin*, wenn die gemischten alkoholischen Lösungen eingedampft werden. Weiter beschreibt Vf. das bisher noch nicht bekannte *Allylsulfhydantoin*, das nach zwei Methoden dargestellt worden ist, einmal durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Thiosinnamin, um zunächst die Eigenschaften des Körpers kennen zu lernen, und dann zweitens mittels der Thioglykolsäure, indem man diesen Körper mit Allylcyanamid zusammenbrachte und die gemischten wässerigen Lösungen mit Salzsäure eindampfte. Die Bildungsgleichung ist korrespondierend der obigen. (Wien. Anz. 1881. 252. [1.*] Dezbr. Graz, Maly's Labor.; Monatsh. der Chem. **2.** 775 bis 781.)

R. Otto, *Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde.* Thioäthylsulfonsäureäthyläther (Äthyldisulfoxyd); Thiobenzolsulfonsäureäthyläther (Äthylphenyldisulfoxyd); Thioparatoluolsulfonsäureäthyläther (Äthyltoluyldisulfoxyd); Phenyläther der Thiobenzylsulfonsäure; Tolyläther der p-Thiotolylsulfonsäure. (Ber. Chem. Ges. **15.** 121—32. 13. Febr. [23. Jan.] Braunschw.)

O. v. Dumreicher, *Zur Kenntnis der Chloraluminiumreaktion.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 33. 23. [4.] Jan. Zürich.)

Werner Kelbe, Über die *Verdrängung der Sulfogruppe durch Brom.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 39—42. 23. [7.] Jan. Karlsruhe.)

A. Sarauw, *Einwirkung von Phosgen auf Diazoamidokörper*, nämlich auf Diazobenzolmetaamidobenzoësäure und Diazobenzolparabromanilid. (Ber. Chem. Ges. **15.** 42 bis 46. 23. [9.] Jan. Zürich.)

Richard Meyer, Über *Tetrabrombenzol* vom Schmelzp. 175°. (Ber. Chem. Ges. **15.** 46—48. 13. [7.] Jan. Chur.)

E. Fischer, Über *Tolandijodid*, $C_{14}H_{10}J_2$. Dasselbe entsteht durch Erhitzen eines trockenen Gemisches von Tolan mit Jod. (Lieb. Ann. **211.** 233. 21. Jan. München.)

Heinr. Brunner, Über die *Darstellung von Farbstoffen* durch Einwirkung aromatischer Nitrosubstitutionsprodukte auf Phenole und mehratomige Alkohole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln. 1. Resorcin und Nitrobenzol. 2. Erythrit und Rohrzucker mit Nitroalizarin. (Ber. Chem. Ges. **15.** 174—79. 13. Febr. [25. Jan.] Lausanne.)

Ad. Liebmann, *Synthese der homologen Phenole.* Isobutylphenol, Amylphenol, Benzylphenol. (Ber. Chem. Ges. **15.** 150—54. 13. Febr. [16. Jan.] Manchester.)

J. H. Stebbins, Über die *Einwirkung von Diazokörpern auf Alphathymolsulfosäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2793—97. 9. Jan. [9. Dez.] 1881. New-York; C.-Bl. 1882. 70.)

Oskar Widmann, *Synthese von Thymol aus Cuminol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 166 bis 172. 13. Febr. [26. Jan.] Upsala.)

Paul Friedländer und **Robert Henriques,** Über *o-Nitrobenzaldehyd.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2801—5. 9. Jan. [17. Dez.] 1881. München.)

E. Posen, Über einige *Abkömmlinge des Umbelliferons.* Umbellsäure, Tribromumbelliferon, Trinitroumbelliferon. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2744—47. 9. Jan. [13. Nov.] 1881. Berlin.)

A. Michaelis und **P. Becker,** Über *Phenylborchlorid und einige Derivate desselben.* Phenylborsäure, $C_6H_5B(OH)_2$, und deren Salze; Phenylboroxyd, C_6H_5BO; Phenylborsäureäthyläther, $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$; p-Tolylborchlorid, $C_6H_4<^{CH_3}_{BCl_2}$. (Ber. Chem. Ges. **15.** 180 bis 185. 13. Febr. [27. Jan.] Aachen.)

O. Doebner, Über die *Verbindungen des Benzotrichlorides mit aromatischen Basen.* V. Mitteil. Benzenyldiphenylamidin; Diamidotriphenylcarbinol und Derivate. (Ber. Chem. Ges. **15.** 232—39. 13. Febr.)

Arthur Studer, Über *Butylierung des Anilins.* (Lieb. Ann. **211.** 234—248. 21. Jan.; C.-Bl 1881. 632 und 760.)

Hermann Strasser und **Gustav Schultz**, Über eine *neue Bildungsweise des Diphenyls und ein neues Isomeres des letzteren, Diorthodiamidodiphenyl.* (LIEB. Ann. **210.** 191—95; C.-Bl. 1881. 369.)

R. F. Morley, *Oxypropyltoluidin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 179—80. 13. Febr. [24. Jan.] London.)

O. Wallach, *Zur Geschichte der Azofarbstoffe.* Azobenzolresorcin, Azotoluolresorcin, Azoxylresorcin, Diazonaphtalinresorcin. (Ber. Chem. Ges. **15.** 22—29. 23. [3.] Jan. Bonn.)

A. Rosenstiehl, *Weitere Untersuchungen über die isomeren Rosaniline.* Der Vf. kommt zu dem Schlusse, daſs das Toluolrot von COUPIER eine bestimmte chemische Spezies bildet. Er hat aus *α*-Metaxylidin, gemischt mit Anilin, oder o-Toluidin mit Mesidin und Anilin gut charakterisierte Rosaniline erzeugt. Die Untersuchungen des Vf's. bestätigen die Ansicht von E. und O. FISCHER, nach welchen die Bildung der Rosaniline ein Gemenge von Alkaloiden erfordert, von denen das eine die Gruppe NH_2 in bezug auf CH_3 in der Parastellung besitzt. (Bull. Par. **37.** 1. 5. Jan. [25. Nov.] 1881. Paris, Soc. Chim.)

W. W. J. Nicol, *Einwirkung der Hitze auf Thioformanilid.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 211—12. 13. Febr. [23. Jan.] Berlin.)

L. Gleichmann, Über das *Verhalten von Dimethylphenylphosphin gegen Äthylenbromid.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 198—200. 13. Febr. [27. Jan.] Aachen.)

R. Leuckart, Über das *Verhalten der beiden isomeren Monobromzimtsäuren gegen konzentrierte Schwefelsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 16—21. 23. Jan. [23. Dez.] 1881. München.)

Ad. Baeyer und **Ludw. Landsberg,** Über *Synthesen mittels des Phenylacetylens und seiner Derivate.* Diphenyldiacetylen, o-Nitrodiphenyldiacetylen, o-Amidophenylacetylen, o-Diamidodiphenyldiacetylen. (Ber. Chem. Ges. **15.** 57—61 und 212—14. 23. [12.] Jan. und 13. Febr. [31. Jan.] München.)

A. Michaelis, Über *Tolylmethylketon.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 185—86. 13. Febr. [27. Jan.] Aachen.)

Ad. Baeyer, *Verbindungen der Indigogruppe.* o-Dinitrodiphenyldiacetylen. (Ber. Chem. Ges. **15.** 60—56. 23. [12.] Jan. München.)

C. Loring Jackson und **Woodbury Lowery,** *Untersuchungen über die substituierten Benzylverbindungen.* (Forts. von **81.** 134.) *p-Brombenzylverbindungen*, $C_6H_4BrCH_2OH$, erhalten durch Sieden von p-Brombenzylbromid mit Wasser am Rückfluſskühler, lange elastische, durchsichtige, farblose, perlmutterglänzende Nadeln von unangenehmem Geruche; Schmelzp. 77°. — p-Brombenzylcyanid, $C_6H_4BrCH_2CN$, erhalten durch Kochen von p-Brombenzylbromid mit alkalischer Lösung von Cyankalium, so lange noch Bromkalium abgeschieden wird. Gelblichweiſse, beim Umkrystallisieren aus Alkohol farblos werdende Krystalle von unangenehmem Geruche; Schmelzp. 47°. — p-Bromalphatoluylsäure, $C_6H_4BrCH_2COOH$, dargestellt durch Erhitzen des Cyanids mit rauchender Salzsäure auf 100° in geschlossener Röhre; weiſse glänzende Nadeln von schwachem Geruche, Schmelzpunkt 114°; sublimiert oberhalb des Schmelzpunktes in kleinen Täfelchen. Von dieser Säure wurde das Am-, Ag-, Cu-, Ba-, Ca-, Hg-, Pb- und Fe-Salz dargestellt. — p-Brombenzylsulfocyanat, $C_6H_4BrCH_2SCN$, erhalten durch Kochen des Bromides mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium; weiſse, bis 5 cm lange Nadeln vom Schmelzp. 25°. — p-Brombenzylamin.

a. *Primäres Amin.* Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf p-Brombenzylbromid erhält man ein Gemenge der drei Amine oder vielmehr der Bromide derselben, aus welchen sich die reinen Verbindungen leicht durch Waschen des primären Amins mit Wasser, Behandeln des Rückstandes mit Natriumhydrat und Trennung des sekundären und tertiären Amins durch Krystallisation aus Alkohol erhalten lassen. Das primäre Amin $C_6H_4BrCH_2NH_2$, aus dem Bromid durch Natriumhydrat abgeschieden, bildet ein Öl, welches mit Wasserdampf destilliert werden kann und löslich in Äther ist; es geht an der Luft bald in das Carbonat über. Aus dem Chlorid wurde das Platinat in orangebraunen Tafeln erhalten, welche anscheinend dem monoklinen Systeme angehören.

b. Das *sekundäre Amin*, $(C_6H_4BrCH_2)_2.NH$, kann krystallisiert erhalten werden und schmilzt bei 50°; es ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus dem in glänzenden rhombischen Blättchen krystallisierenden Chlorid wurde das Chloroplatinat als ein gelbes, in Alkohol und Wasser nahezu unlösliches Pulver erhalten.

c. *Tertiäres Amin*, $(C_6H_4BrCH_2)_3N$. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin gereinigt, bildet es feine, wie Baumwollfasern erscheinende Nadeln, deren Schmelzpunkt je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie erhalten wurden, differiert, indem das aus Ligroin erhaltene Produkt bei 92° und das aus Äther erhaltene bei 76—78°

schmilzt. Das Chloroplatinat bildet strohgelbe und bestimmt in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Krystalle. (Amer. Chem. Journ. **3**. 246—52.)

C. Loring Jackson, *Untersuchungen über die substituierten Benzylverbindungen.* Siehe vorhergehenden Artikel. Die relative chemische Aktivität gewisser substituierter Benzylbromide. (Amer. Chem. Journ. **3**. 252—63.)

E. Burcker, *Bildung der Benzhydrylpropionsäure.* Der Vf. hat früher (**31**. 161) eine Ketonsäure, die Benzoylpropionsäure, $C_6H_5—CO—C_2H_4—COOH$, beschrieben, welche er durch Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium erhielt. Diese Säure fixiert unter dem Einflusse von nascierendem Wasserstoffe (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung) 2H auf sein Carbonyl und bildet eine Oxysäure oder einen Oxyalkohol, $C_6H_5—CH.OH—C_2H_4—COOH$, welchen er Benzhydrylpropionsäure nennt. Wird sie von der anhaftenden braunen, öligen Substanz befreit, so bildet sie weiße Krystallnadeln, welche dem orthorhombischen Systeme angehören; sie schmilzt bei 30—31°, siedet bei 235° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und siedendem Wasser; in kaltem Wasser ist sie unlöslich. Bei der Oxydation durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht Benzoylpropionsäure. Die Säure verwandelt sich mit Basen zu schwer krystallisierenden Salzen. Es wurde das Ka-, Na-, Ca- und Ba-Salz dargestellt. Die beiden letzten sind krystallinisch; das Ag-Salz ist ein weißer Niederschlag und wird erhalten, wenn man eine Lösung von benzhydrylpropionsaurem Barium mit Silbernitrat versetzt; das Salz zersetzt sich leicht im Lichte.

Die Benzhydrylpropionsäure ist das höhere Homologe der Phenylglykolsäure und der Phenyllactinsäure:

$$\text{Phenylglykolsäure, } C_8H_8O_3 = C_6H_5—CH<{}^{OH}_{COOH}$$

$$\text{Phenyllactinsäure, } C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CH_2—CH<{}^{OH}_{COOH}$$

Benzhydrylpropionsäure:

$$C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5—CH.OH—CH_2—CH_2—COOH.$$

(Bull. Par. **37**. 5—6. 5. Jan.; C. r. **94**. 220—23. [30.*] Jan.)

E. Burcker, *Synthetische Darstellung des Phenylpropylketons.* Das Phenylpropylketon oder Phenylbenzoyl, $C_6H_5—CO—C_3H_7$, entsteht leicht, wenn man ein Gemenge von benzoësaurem und buttersaurem Kalk erhitzt, aber die Ausbeute ist sehr wenig befriedigend. Der Vf. versuchte deshalb die Darstellung nach der Methode von FRIEDEL und CRAFTS, indem er Butyrylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium einwirken liefs:

$$C_6H_6 + C_3H_7—COCl = HCl + C_6H_5—CO—C_3H_7.$$

Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein und verläuft sehr regelmäfsig, wenn man das Chloraluminium in einem grofsen Überschusse anwendet. Wenn die Entwickelung von HCl aufgehört hat, gieſst man das Ganze in kleinen Portionen in kaltes Wasser, wo das Keton in dem überschüssigen Benzol in Lösung bleibt. Das rektifizierte Produkt besitzt alle Eigenschaften des durch Glühen von benzoësaurem und buttersaurem Calcium erhaltenen Propylbenzoyls, und die Ausbeute ist relativ beträchtlich. Aus 30 g Butyrylchlorid, welches auf überschüssiges Benzol einwirkt, erhält man von 40—45 g Chloraluminium in der Regel 20—25 g des Ketons. (Bull. Par. **37**. 4—5. 5. Jan.; C. r. **94**. 220—223. [30.*] Januar.)

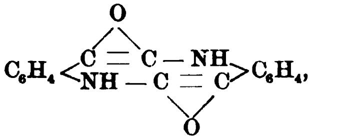
N. Ljubavin, *Übersicht der Körper der Indigogruppe.* Die Ableitung der Gruppe geschieht vom Indol aus. Alle Indigoverbindungen lassen sich durch Substitution des Wasserstoffes im Indol, C_8H_7N, oder im hypothetischen Hydroindol, C_8H_9N, oder endlich im Diindol, $C_{16}H_{14}N_2$, mit verschiedenen Elementen oder Radikalen ableiten. Zu den substituierten Indolen gehört das Indoxyl, C_8H_7NO, die Indoxylsäure, $C_9H_7NO_3$, das Äthylindoxyl, $C_8H_6(C_2H_5)NO$. Indoxyl verhält sich zum Indol wie Phenol zum Benzol; dementsprechend ist dafür BAUMANN's Konstitutionsformel $C_6H_4<{}^{C(HO)}_{NH}>CH$ zu acceptieren. Die von BAYER bei der Reduktion der Nitrosoäthylindoxylolsäure erhaltene Amidoverbindung ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Hydrazinverbindung. Zu den substituierten Hydroindolen gehört: Oxindol, Dioxindol, Isatin. Für Isatin ist wahrscheinlicher das verdoppelte Molekül $C_{16}H_{10}N_2O_4$ mit der Konstitution:

$$C_6H_4<{}^{CO—CO—OH}_{NH—CO—CO}>C_6H_4.$$

Als Diindol ist SCHÜTZENBERGER's Indolin aufzufassen, mit der wahrscheinlichen Konstitution:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH = CH-NH\\NH-CH = CH\end{matrix}>C_6H_4.$$

Zu seinen Substitutionsderivaten kann Indigotin und Indigweifs gerechnet werden. Für Indigotin erscheint am wahrscheinlichsten die rationelle Formel:



wonach Indigo ein Oxyd ist, ähnlich dem Allylenoxyd. Für Indigweifs ist wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_2$ mit der Konstitution:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(HO) = CH-NH\\NH-CH = C(HO)\end{matrix}>C_6H_4,$$

demzufolge es eine polymere Verbindung des Indoxyls wäre. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 558—59. Dez. [12.*] Nov. 1881.)

Kleine Mitteilungen.

Über die stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte der Fäces und ihren Einflufs auf die Gestaltung der Verdauungskoeffizienten, von O. KELLNER. (Schlufs aus Nr. 12). Ich habe im folgenden die Versuche nach der Menge der täglich verdauten Trockensubstanz geordnet:

	Verdaute Trockensubstanz g	Stickstoff in Gallenbestandtln. g	Nr. der Originaltabellen g		Verdaute Trockensubstanz g	Stickstoff in Gallenbestandtln. g	Nr. der Originaltabellen g
Nr. 1	377	0,358	10	Nr. 9	706	0,309	8
„ 2	387	0,320	12	„ 10	714	0,531	5
„ 3	533	0,437	4	„ 11	719	0,360	9
„ 4	536	0,379	7	„ 12	745	0,651	13
„ 5	544	0,382	1	„ 13	780	0,479	11
„ 6	660	0,460	6	Mittel 1— 5	455	0,376	
„ 7	671	0,402	2	„ 6— 9	681	0,470	
„ 8	692	0,518	3	„ 10—13	740	0,505	

Man erkennt bereits hieraus, dafs mit der steigenden Menge verdauter Substanz auch die Stickstoffquantitäten sich vermehren.

Auf 100 Teile verdaute Trockensubstanz kommen an Stickstoff

von Nr.	1— 5	0,082 Teile
„ „	6— 9	0,069 „
„ „	10—13	0,069 „ .

Diese letzteren Zahlen bestätigen vollauf die Resultate meiner Untersuchungen: Auf gleiche Mengen verdaute Trockensubstanz wird ein konstantes Quantum Stickstoff in Form von Gallenstoffen in den Fäces der Herbivoren ausgeschieden. Die vorstehenden Tabellen weisen auf, dafs die äufsersten Grenzen der verdauten Mengen der Trockensubstanz um 400 g auseinander lagen und dafs dennoch die Relation zwischen der verdauten Nahrung und der Ausscheidung von Gallenstoffen nur sehr wenig geändert wurde.

KENNEPOHL giebt an, er habe nach dem SCHULZE-MÄRCKER'schen Verfahren gearbeitet und dabei beobachtet, dafs man die Extraktion der gallensauren Salze mit absolutem Alkohol bewerkstelligen müsse, „weil schon ein um wenige Prozente verdünnter (Alkohol) ganz andere

Resultate liefert". Nun enthält der lufttrockne pulverisierte Hammelkot stets ca. 10 p. c. Wasser. Sollte dieser Umstand nicht auch alsdann berücksichtigt werden, namentlich wenn man, wie KENNEPOHL, bei der einen Untersuchung 7,5, bei einer anderen (nicht Kontrollbestimmung) 17,3 g (wasserfrei berechnete) Substanz zur Extraktion bringt? Sollte der Äther dieses Wasser entfernen oder vielleicht beim Trocknen an der Luft noch vermehren?

Befremden mufs ferner die Anwendung absoluten Alkohols. In keiner von sämtlichen Originalabhandlungen findet sich eine Angabe darüber, dafs man wasserfreien Alkohol verwenden müsse. HENNEBERG (Beiträge etc. 1864 a. a. O.) spricht nur von „kochendem Alkohol", G. KÜHN (Journ. f. Landw. 1867 a. a. O.) von „siedendem Weingeiste", E. SCHULZE und M. MÄRCKER (Journ. f. Landw. 1871. 49) von „siedendem Alkohol". Mir scheint nach dieser Orientierung käuflicher Sprit (Alkohol von ca. 90 p. c.) das Richtige zu sein, und mit diesem sind auch meine Untersuchungen ausgeführt worden. Täuscht das Sprachgefühl einer Anzahl mir befreundeter Personen und das meinige nicht, so bezeichnet man auch mit Weingeist niemals den absoluten Alkohol. Zum mindesten würden die oben genannten Forscher eine so wichtige Angabe nicht unterlassen haben. Schwankungen, welche eine Gesetzmäfsigkeit verwischen können, vermeidet man in solchen Fällen bekanntlich durch strenge Einhaltung derselben Untersuchungsbedingungen in Menge und Qualität der Reagenzien und in der Dauer ihrer Einwirkung auf das Untersuchungsobjekt. Wo Differenzen in meinen Resultaten aufgetreten sind, ist dies aus den jeweiligen Zusammenstellungen ersichtlich oder leicht zu finden. Ich habe sogar Grenzen für solche Schwankungen angegeben.

Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes habe ich demselben natürlich meine weitere Aufmerksamkeit geschenkt, und bedauere nur, an dieser Stelle meine Resultate nicht mit dem gesamten Zahlenmateriale ausstatten zu können, weil über dasselbe bereits anderweitig verfügt ist. Meinen Kritiker verweise ich deshalb auf eine demnächstige Publikation in der agrikulturchemischen Literatur, für heute mit dem Bemerken, dafs Angriffe auf vorläufige Mitteilungen bis jetzt nicht üblich gewesen sind. (Journ. f. Landwirtschaft **29.** 265—70. 1881; als Separat-Abdruck vom Vf. eingesandt.)

Inhalt: André, G., Oxychloride des Magnesiums 218. — Andreasch, R., Synthesen der Sulfhydantoine mittels Thioglykolsäure 220. — Baeyer, A., Verbb. der Indigogruppe 221. — Baeyer, A., und L. Landsberg, Synthesen mittels des Phenylacetylens und seiner Derivate 221. — Berthelot, Doppelhaloidsalze des Quecksilbers 210. — Brunner, H., Darst. von Farbstoffen aus Phenolen 220. — Burcker, E., Bildung der Benzhydrylpropionsäure 222; Darst. des Phenylpropylketons 222. — La Coste, W., Verhalten der Additionsprodukte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd 219. — Doebner, O., Verbindungen des Benzotrichlorides mit aromatischen Basen 220. — Doebner, O., und W. v. Miller, Base, homolog dem Chinolin 219. — v. Dumreicher, O., Chloraluminiumreaktion 220. — Fischer, E., Tolandijodid, $C_{14}H_{10}J_2$ 220. — Fischer, O., Nicotinsäure aus Pyridin 219. — Friedländer, P., und R. Henriques, o-Nitrobenzaldehyd 220. — Friese, G., Weinsaures und salicylsaures Chinolin 219. — Gleichmann, L., Verhalten von Dimethylphenylphosphin gegen Äthylenbromid 221. — Grodzki, M., Äthylierte Sulfoharnstoffe 220. — Hofmann, A. W., Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Amide 219. — Jackson, C. L., Substituierte Benzylverbb. 222. — Jackson, C. L., und W. Lowery, Substituierte Benzylverbindungen 221. — Kelbe, W., Verdrängung der Sulfogruppe durch Brom 220. Kellner, O., Über die stickstoffhalt. Stoffwechselprodukte der Fäces u. ihren Einflufs auf d. Gestaltung der Verdauungskoeffizienten 223. — Kiliani, H., Arabisches Gummi 219. — Leuckart, R., Verhalten der isomeren Monobromzimtsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure 221. — Liebmann, A., Synthese der homologen Phenole 220. — Ljubavin, N., Körper der Indigogruppe 222. — Mendelejeff, D., Das periodische Elementensystem 209. — Meyer, A., Gentianose 219. — Meyer, R., Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkte 175 220. — Michaelis, A., Tolylmethylketon 221. — Michaelis, A., und P. Becker, Phenylborchlorid und Derivate 220. — Morley, R. F., Oxypropyltoluidin 221. — Mulder, E., Normalcyanursäure und Derivate 219. — Nencki, M., und N. Sieber, Zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffes 219. — Nicol, W. W. J., Einwirkung der Hitze auf Thioformanilid 221. — Otto, R., Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde 220. — Posen, E., Abkömmlinge des Umbelliferons 220. — Rosenfeld, M., Vorlesungsversuche 219. — Rosenstiehl, A., Isomere Rosaniline 221. — Sarauw. A., Einwirk. von Phosgen auf Diazoamidokörper 220. — Stebbins, J. H., Einwirk. von Diazokörpern auf Alphathymolsulfosäure 220. — Strasser, H., und G. Schultz, Neue Bildungsweise des Diphenyls und über Diorthodiamidodiphenyl 221. — Studer, A., Butylierung des Anilins 220. — Wallach, O., Geschichte der Azofarbstoffe 221. — Widmann, O., Synthese von Thymol aus Cuminol 220.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 15. **Chemisches Central-Blatt.** 12. April 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Albert von Obermayer, *Versuche über Diffusion von Gasen.* I. Abhandl. Die in der Abhandlung angeführten, nach einer von STEFAN angegebenen Methode, unter Zuhilfenahme eines geeignet konstruierten Hahnes ausgeführten Versuche ergeben für die Gaskombinationen Luftkohlensäure, Wasserstoffkohlensäure, Sauerstoffkohlensäure eine Abweichung vom Diffusionsgesetze in der Weise, daſs kleineren Diffusionszeiten kleinere Werte des Diffusionskoëffizienten entsprechen und daſs diese Werte sich mit wachsender Zeit rasch einem Grenzwerte nähern.

Die folgenden Zahlen lassen den Verlauf dieser Abweichung erkennen. Die Diffusionskoëffizienten in $\frac{\text{Meter}^2}{\text{Stunde}}$ auf 76 cm und 6° C. reduziert, sind für:

Zeit in Minuten	Luft-Kohlensäure	Wasserstoff-Kohlensäure	Sauerstoff-Kohlensäure
10	—	0,18207	—
20	—	0,18872	—
25	0,046680	—	0,047597
30	0,046908	—	—
40	—	0,19156	—
1 St.	0,047710	—	—
2 „	0,048497	—	0,048855
2½–3 St.	0,048804	—	—

(Wien. Anz. 1882. 10. [12.*] Jan. Wien.)

J. W. Brühl, Über die *Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2736—44. 9. Jan. [8. Dez.] 1881. Lemberg.)

J. W. Brühl, Über die *Molekularrefraktion der Methakryl- und Crotonsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2797—2801. 9. Jan. [20. Dez.] 1881. Lemberg.)

F. Flawitzky, Das *molekulare Drehungsvermögen der Terpene.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 15—16. 23. Jan. [18. Dez.] 1881. Kasan.)

F. Flawitzky, Über die *Verhältnisse der Rotationsgröſse der Polarisationsebene.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 5—15. 23. Jan. [27. Dez.] 1881. Kasan.)

Alexejeff, *Modifikation des Mendelejeff'schen Pyknometers.* Dieselbe besteht darin, daſs statt des Thermometers in das Reservoir des Pyknometers eine oben offene Glasröhre eingeschmolzen ist. Diese wird mit Quecksilber gefüllt und mittels eines Korkes das Thermometer eingesetzt. Die Vorteile dieser Abänderung sind: 1. leichtere Herstellung, resp. geringerer Preis; 2. leichtere und vollständigere Reinigung und 3. die Möglichkeit, innerhalb weiterer Temperaturgrenzen die Dichtenbestimmung vorzunehmen. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 558. Dez. [12.* Nov.] 1881.)

Leo Grunmach, *Vergleichung von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer.* Der Vf. giebt einen Bericht über die von ihm in Gemeinschaft mit **Pernet** mit den Mitteln und Einrichtungen der kaiserlichen Normal-Aichungskommission zu Berlin angestellten Vergleichungen von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer, bei denen unter anderem besonders die bisher zu wenig berücksichtigten „thermischen Nachwirknngen" der Quecksilberthermometer — d. h. die Änderungen, die das Volum des Quecksilbergefäfses mit der Zeit und infolge der verschiedenen Temperaturen, denen es ausgesetzt war, erleidet — in Rechnung gezogen worden sind. Die Versuche bestehen in Vergleichungen von vier sorgfältig kalibrierten, in bezug auf ihre Fixpunkte genau untersuchten Quecksilberthermometern aus thüringischem Glase (neuerer Zusammensetzung) mit einem Luftthermometer, welches im wesentlichen die von Jolly angegebene Form hat, innerhalb des Temperaturintervalles von —15° und +100° C. Die Vergleichuugen bei den Temperaturen bis zu 15° C. werden in gröfseren, mit geeigneten Rührvorrichtungen versehenen, konzentrisch ineinander gesetzten Wasserbehältern, die Vergleichungen bei höheren Temperaturen in einem grofsen, dem Rudberg'schen Siedegefäfse nachgebildeten Apparate, in welchem behufs Herstellung höherer konstanter Temperaturen Wasser bei geringerem als atmosphärischem Drucke zum Sieden gebracht werden konnte, ausgeführt. Zu den Vergleichungen bei den Temperaturen unter 0° C. diente ein aus zwei konzentrisch ineinander gesetzten, mit Rührern versehenen Metallgefäfsen bestehender Apparat, von denen das innere mit Spiritus, das äufsere mit einer Kältemischung angefüllt war. Vor und nach einer jeden Vergleichungsreihe wurden Eispunktsbestimmungen sowohl des Luftthermometers als der Quecksilberthermometer ausgeführt, desgleichen wurde für eine jede Reihe direkt der scheinbare Ausdehnungskoëffizient der Luft in Glas bestimmt.

Besonders hervorzuheben ist die von den Vffn. behufs Prüfung des bei den Versuchen benutzten Heberbarometers angewandte Methode: Eine mit einer Geissler'schen Röhre versehene Heberbarometerröhre wird an die Quecksilberluftpumpe befestigt. Der freie Schenkel der Heberbarometerröhre ist rechtwinkelig umgebogen und trägt an seinem Ende einen in eine sehr feine lange (hohle) Spitze ausgezogenen Hahn, mittels dessen man also sowohl Kommunikation mit der äufseren Luft herstellen, als auch das Rohr abschliefsen kann. Ist die Röhre mit Quecksilber gefüllt, und evakuiert man so weit, bis die Geissler'-sche Röhre, durch welche ein von einem Induktorium gelieferter elektrischer Strom geschickt wird, vollständig fluoresziert oder bis gar keine oder nur noch vereinzelte Entladungen hindurchgehen, so kann dieser Zustand als Mafs für ein Barometervakuum angesehen werden, da in diesem Falle bei weiter fortgesetztem Evakuieren, trotz der Mannigfaltigkeit in den Veränderungen der Entladungserscheinungen, kathetometrisch eine Abnahme des Druckes in keiner Weise zu konstatieren ist. Der Vf. schildert hierauf die Art und Weise der Füllung des Barometers mit möglichst trockenem und luftfreiem Quecksilber, sowie die Methode der Prüfung des Heberbarometers; und setzt dann die Berechnungsweise der Thermometervergleichungen auseinander. Als Resultat der Untersuchungen ergiebt sich, dafs im allgemeinen das Quecksilberthermometer innerhalb des Temperaturintervalles 0° und 100° C. dem Luftthermometer voraneilt, dafs die Hauptabweichung in die Nähe von 30° C. fällt und dafs derselbe auf 0,1° C. erniedrigt wird. Für das in der Praxis am häufigsten vorkommende Temperaturintervall von —10° und +40° C. ergiebt sich folgende Reduktionstafel für die Angaben der aus thüringischem Glase (neuerer Zusammensetzung) angefertigten Quecksilberthermometer auf die Angaben des Luftthermometers:

Temperatur:	—10°	0°	+10°	+20°	+30°	+40°
Reduktion:	+0,02°	± 0°	—0,03°	—0,011°	—0,12°	—0,08°.

(Mitteil. über Vergleichung von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer von Dr. Leo Grunmach; Sep.-Abdr. aus den von der Kaiserl. Aichungs-Kommission herausgegebenen metronom. Beobachtungen **3**.)

J. H. Gladstone und **Alfred Tribe**, *Der chemische Vorgang in den Planté'schen und Faure'schen Akkumulatoren.* Die unter diesen Namen bekannten Batterien aus Bleiplatten (welche nach Faure's Vorgang mit einer Schicht Mennige überzogen werden) in verdünnter Schwefelsäure, haben in der neuesten Zeit die Aufmerksamkeit bedeutend auf sich gelenkt und viel Hoffnungen für die praktische Verwertung eröffnet. Die Ladung geschieht, indem durch einen kräftigen elektrischen Strom das Bleioxyd auf der negativen Platte reduziert, auf der positiven in Bleisuperoxyd umgewandelt wird. In dieser Weise läfst sich die Elektrizität anhäufen und eine gewisse Zeit lang aufbewahren. Die Vff. haben Versuche ausgeführt, um die chemischen Vorgänge in diesem Elemente zu studieren. Sie kommen zu dem Resultate, dafs dabei notwendig eine lokale Wirkung unter Bildung von Bleisulfat auf der negativen Platte stattfindet. Die Bildung dieses Sulfates is absolut erforderlich, damit die Ladung für eine hinreichende Zeit zurückbehalten

werde, um praktisch verwertbar zu sein. Die Schnelligkeit des Verlustes während der Ruhe hängt von der Dichtigkeit des Bleisulfates und vielleicht auch von anderen mechanischen Bedingungen ab. Diese sind zweifellos großer Modifikationen fähig und jedenfalls können noch große Verbesserungen in dieser Beziehung gemacht werden. (Nature, 5. Jan.; Naturf. **15**. 64—65. 18. Febr.)

Fr. Stolba, *Graphitbad*. Vf. verwendet statt Sandbädern solche mit schuppigem Graphit, wie er im Handel rein und billig (z. B. von KRANTZ, Bonn) zu haben ist. Das Bekratzen der zu erhitzenden Gefäße ist dabei ganz vermieden und Erhitzen auf höhere Temperaturgrade erleichtert. (Listy chem. **6**. 21—22. Dez. 1881. Prag, Techn. Laborat. des böhm. Technikers.)

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, *Neuer Apparat zur Bestimmung der Schmelzpunkte*. Der Apparat besteht aus einer kleinen Platte von Eisen oder Silber, welche eine Öffnung zur Aufnahme eines Thermometers und eine Aushöhlung von ungefähr 1,5 mm Tiefe und 2 mm Durchmesser hat. In dieser Aushöhlung schmilzt man etwas von der zu untersuchenden Substanz, taucht, nachdem dieselbe geschmolzen ist, einen kleinen, hakenförmig gebogenen dünnen Platindraht, welcher in ein Stückchen Glasrohr eingeschmolzen ist, hinein und läßt ihn darin, bis die geschmolzene Masse wieder erkaltet ist. Dann bringt man das Thermometer in die für dasselbe bestimmte Öffnung, taucht das Ganze unter Quecksilber und erhitzt letzteres vorsichtig, während man das Thermometer aufmerksam beobachtet. Sobald die Substanz geschmolzen ist, reißt sich der Platindraht mit seinem Glasschwimmer los und steigt an die Oberfläche des Quecksilbers. Dies ist der Augenblick, in welchem man die Schmelztemperatur am Thermometer abliest. (Chem. N. **45**. 39. 27. [19.] Jan. London, Chem. Soc.)

3. Anorganische Chemie.

Moritz Traube, Über *Aktivierung des Sauerstoffes*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 222—23. 13. [4.] Febr. Breslau.)

J. Ogier, Über die *Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorides*. H. ROSE, welcher diese Verbindung aus Chlorschwefel und Schwefelsäureanhydrid darstellte, gab ihr die Formel $SCl_3,5SO_3$ und fand die Dampfdichte gleich 4,3 und 4,5 (POGG. Ann. **46**.). Im Jahre 1861 wurde von ROSENSTIEHL durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlornatrium ein Produkt erhalten, welches identisch mit der von ROSE dargestellten zu sein schien und dessen Dampfdichte = 3,76 gefunden wurde. Diese Dichte entspricht der Formel S_2O_5Cl = 107,5 g. ARMSTRONG und SCHÜTZENBERGER haben sich ebenfalls mit dem Körper beschäftigt. LIEBEN machte bezüglich der Untersuchungen von ROSENSTIEHL darauf aufmerksam, daß die Formel S_2O_5Cl unvereinbar mit dem Atomgewichte O = 16 ist und nahm an, daß der Körper in gasförmigem Zustande in Schwefelsäureanhydrid und Chlorschwefel zersetzt werde, wodurch sich dann die obige Dichte erklären würde. Versuche zur Unterstützung dieser Ansicht wurden nicht ausgeführt. Es erschien deshalb dem Vf. von Wichtigkeit, die Dichte dieses Körpers von neuem zu bestimmen und dabei auf eine etwaige Dissociation Rücksicht zu nehmen. Nach den Angaben von H. ROSE wurde das Pyrosulfurylchlorid in reichlichen Mengen gewonnen.

Die Dampfdichte wurde nach zwei Methoden bestimmt: nach VICTOR MEYER und nach DUMAS Nach dem ersten Verfahren wurden die Zahlen 3,88, 3,59, 3,99, 3,69, 3,36 im Mittel 3,70 erhalten; die Erhitzung geschah in Anilindampf; in Quecksilber- oder Schwefeldampf waren die Resultate etwas abweichend (3,72, 3,42, 3,30), aber jedenfalls weniger genau, wegen der beginnenden Zersetzung. Der Apparat von MEYER läßt indes nur schwierig erkennen, ob Zersetzung oder Dissociation stattgefundeu hat. Das DUMAS'sche Verfahren dagegen eignet sich sehr gut, um den Eintritt einer solchen Erscheinung festzustellen. Der Vf. erhielt auf diesem Wege bei gewöhnlichem Drucke und bei Temperaturen zwischen 160 und 200° die Zahlen 3,87, 3,72, 3,69, 3,70, im Mittel 3,74. Man kann leicht, wie der Vf. beobachtet hat, höhere Zahlen erhalten (bis 4,6), wenn man nicht alle Vorsichtsmaßregeln anwendet, um die Feuchtigkeit, welche zur Bildung von etwas Schwefelsäure führt, zu vermeiden. Letztere Säure nämlich verwandelt sich bei den angegebenen Temperaturen nicht in Dampf und vermehrt dadurch das Gewicht beträchtlich. Als man die Bestimmungen endlich bei niedrigerem Drucke (2—300 mm) ausführte, um die Temperatur erniedrigen zu können, ergaben sich bei 170° die Zahlen 3,69, 3,75, 3,80, 3,69, im Mittel 3,73.

Es bleibt nun noch zu beweisen, daß der gewogene Dampf in der That gasförmiges und nicht dissociiertes Pyrosulfurylchlorid war. Zuvor wurde durch die Analyse die Identität des Körpers vor und nach der Bestimmung der Dichte dargethan. Von den Ballons wurden einige unter Kalilauge geöffnet und darin bald das Chlor, bald der Schwefel in der Gesamtmenge des Ballons bestimmt; in anderen Fällen isolierte und analysierte man

die Flüssigkeit allein, um zu konstatieren, ob sie von einem ihrer Bestandteile (O, Cl, SO_2) etwas abgegeben hatte. Dies war nicht der Fall, denn in allen Fällen stimmten die für das flüssige Produkt erhaltenen Zahlen mit denen überein, die durch die Analyse des gesamten Balloninhaltes gefunden worden waren. Es bleibt nun nur noch die Frage übrig, ob das Pyrosulfurylchlorid sich nicht vielleicht während des Versuches in Schwefelsäure und Sulfurylchlorid dissociiert hat und beide nun beim Erkalten wieder zusammengetreten seien, wie LIEBEN annimmt. Hierüber läfst sich leicht Aufschlufs erhalten, denn wenn dem so ist, so mufs man Pyrosulfurylchlorid erhalten, wenn man gleiche Moleküle SO_3 und SO_2Cl miteinander erhitzt. Der Vf. hat dargethan, dafs diese Reaktion nicht eintritt, wenn man beide Körper auf 250° in geschlossenen Röhren erhitzt, indem man dieselben unverändert wieder erhält. Übrigens geht aus den thermischen Untersuchungen, welche Vf. neuerlich (S. 195) veröffentlicht hat, hervor, dafs diese Reaktion, wenn sie direkt stattfände, Wärme absorbieren müfste, wodurch sie unwahrscheinlich wird. Demnach ist eine Dissociation in SO_2Cl und SO_3 nicht anzunehmen. Man wird ebensowenig eine Zersetzung in $SO_3 + SO_2 + Cl$ annehmen können, da diese Körper, wie Vf. gefunden hat, sich zwischen 250° und gewöhnlicher Temperatur nicht wieder direkt miteinander verbinden. Endlich kann man annehmen, dafs irgend eine andere Art der Zersetzung eingetreten sei; aber die Einfachheit der Formel beschränkt die Zahl der möglichen Annahmen sehr. Es sind etwa nur die folgenden zulässig:

$$S_2Cl + O_5,\quad \underbrace{S_2O_4 + O_4 + S_2O_2Cl_2}_{2S_2O_5Cl}$$

$$\underbrace{S_2O_4 + O_2 + S_2O_4Cl_2}_{2S_2O_5Cl.},\quad S_2O_4 + Cl + O.$$

Jede Hypothese dieser Art verlangt die temporäre Bildung von freiem Sauerstoffe und seine Wiedervereinigung während der Abkühlung, sei es mit dem Schwefelchlorid, sei es mit dem Oxychlorid $S_2O_2Cl_2$ oder $S_2O_4Cl_2$ bei Gegenwart von schwefliger Säure. Nun aber hat der Vf. einerseits dargethan, dafs die unter Quecksilber geöffneten Ballons keine Spur von freiem Sauerstoff enthielten, andererseits hat er in geschlossenen Röhren Chlor, Schwefel und Sauerstoff in dem angegebenen Verhältnisse miteinander gemengt und auf 170—200° erhitzt und ebenso die folgenden Gemenge behandelt: Thionylchlorid, schweflige Säure und Sauerstoff; Sulfurylchlorid, schweflige Säure und Sauerstoff; schweflige Säure, Chlor und Sauerstoff. In allen diesen Fällen fand sich der Sauerstoff seiner ganzen Menge nach wieder und ebenso verhielten sich die Oxychloride allein gegenüber dem Sauerstoffe.

Das Pyrosulfurylchlorid ist nun allerdings nicht unzersetzbar beim Erhitzen, allein die Zersetzung findet erst über 250° statt, wie schon H. ROSE gezeigt hat, wodurch Chlor, schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid entstehen: $S_2O_5Cl = SO_2 + SO_3 + Cl$. Diese Zersetzung besitzt indessen nicht den Charakter einer Dissociationserscheinung, denn die Zersetzungsprodukte vereinigen sich beim Abkühlen nicht wieder, wovon sich Vf. durch einen direkten Versuch überzeugt hat.

Vf. glaubt deshalb zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs die wahre Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorides unterhalb 200° gleich 3,72 ist, woraus sich das Gewicht eines Liters auf 4,809 g und das von 22,32 l auf 107,5 g berechnet. Die Formel $S_2O_5Cl_2$ unter Annahme der neueren Atomgewichte (S = 32, O = 16) würde zu dem Molekulargewichte 215 g führen, was nach den obigen Versuchen nicht zulässig ist, wenn man nicht zugleich annimmt, dafs das Gasmolekül 8 Volume Dampf einnehmen kann. (C. r. **94.** 217—20. [30.*] Jan.)

J. Ogier, Über ein *Oxychlorid des Schwefels*. Ein neues Oxychlorid des Schwefels kann in folgender Weise erhalten werden. Man erhitzt einige Stunden lang in sehr starken Röhren ein Gemenge von gleichen Gewichten Chlorschwefel und Sulfurylchlorid auf 250°. Beim Öffnen der Röhren entweicht viel schweflige Säure, und wenn man das Produkt zuerst unter vermindertem und dann bei gewöhnlichem Druck destilliert, so läfst sich eine rote Flüssigkeit destillieren, welche etwas niedriger siedet als die beiden bekannten Oxychloride. Der Rückstand besteht aus einer Lösung von Schwefel in Chlorschwefel. Durch succesives Rektifizieren erhält man ein bei 60° siedendes Produkt. Da sich dieses in der Wärme aufserordentlich leicht zersetzt, so nimmt es bei jeder Destillation in beträchtlicher Menge ab. Durch Auflösen in Salpetersäure und Bestimmen des Schwefels, sowie des Chlors, wurde die Formel S_2OCl_2 erhalten. Die Reaktion, welche zur Bildung dieser Verbindung führt, ist:

$$2S_2Cl + 2SO_2Cl = 2S_2OCl_2 + SO_2 + S.$$

Eine Substanz von derselben Zusammensetzung wurde auch durch Erhitzen eines Gemenges von Thionylchlorid und mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel auf 250° erhalten.

$$S_2Cl + Cl + S_2O_2Cl_2 = 2(S_2OCl_2).$$

Dieses neue Oxychlorid ist eine dunkelrote Flüssigkeit von weit stärkerem Geruch als der Chlorschwefel. Es hat bei 0° das spez. Gew. 1,656. Die Einwirkung von Wasser ist ziemlich kompliziert: es entsteht ein Niederschlag von Schwefel, welcher teilweise in Schwefelkohlenstoff löslich ist, ferner Salzsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure. Aber man beobachtet auch zugleich die Bildung einer beträchtlichen Menge Thionsäuren. Die beiden Hauptreaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$S_2OCl_2 + 2HO = 2HCl + SO_2 + S,$$
$$4(S_2OCl_2) + 8HO = 8HCl + 2SO_3 + 3SO_2 + S_3.$$

Unter dem Einfluſs der Wärme wird das Oxychlorid, wie bereits erwähnt, zerstört, selbst schon bei 100°. Es entsteht Chlorschwefel, Chlor und schweflige Säure. Die beiden Gase stehen unter einander in dem durch die Formel:

$$4S_2OCl_2 = 2SO_3 + Cl_5 + 3S_2Cl,$$

ausgedrücktem Volumverhältnis. Arbeitet man in geschlossenen Röhren, so verbindet sich ein Teil dieser Gase während der Abkühlung wieder. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit ist das Bestimmen der Dampfdichte schwierig. Mit dem Meyer'schen Apparat erhielt Vf. bei 100° die Dichten 3,98; 3,84; 3,75. Nach Dumas wurde bei 60° unter einem Druck von 10 ccm Quecksilber 3,9 gefunden. Diese Zahlen führen zu der Formel: S_2OCl_2, aus welcher sich 3,84 berechnet. Durch absoluten Alkohol wird das Oxychlorid auſserordentlich lebhaft zersetzt. Es entwickelt sich Salzsäure, gemischt mit Äthylchlorid und schwefligen Dämpfen, zugleich entfärbt sich die Flüssigkeit, ohne daſs ein Niederschlag entsteht; unter den gleichen Bedingungen würde der Chlorschwefel eine reichliche Abscheidung von Schwefel geben. Eine geringe Spur von Wasser im Alkohol veranlaſst Schwefelabscheidung. Wenn man destilliert, so erhält man zuerst den überschüssigen Alkohol, darauf sieht man in einem gewissen Moment eine groſse Menge Schwefel übergehen, und endlich destilliert der gröſsere Teil bei 150°; dieser hat die Zusammensetzung des neutralen Schwefligsäureäthers. Man kann annehmen, daſs in der alkoholischen Flüssigkeit der Äther eine eigentümliche Säure enthält, welche sich unter Verlust von Schwefel in schweflige Säure verwandeln würde. Dieser Annahme entsprechend wäre das beschriebene Oxychlorid ein Derivat von S_2O_3 durch Substitution von Cl_2 für O_2. (C. r. **94.** 446—448. [13.*] Febr.)

H. Moissan, Über das *Kaliumchromcyanür.* Unter diesem Namen hat Descamps ein sehr veränderliches, blaues Salz beschrieben, welches in Wasser mit roter Farbe löslich ist (Ann. Chim. Phys. [5] **24.** 178); ferner haben bereits Berzelius (Jahresb. **25.** 307) sowie Fresenius und Haidlen (Ann. Pharm. **43.** 135) durch Behandlung einer Chromsalzlösung mit Cyankalium ein gelbes Kaliumchromcyanür erhalten, welches in seinen Eigenschaften dem vom Vf. dargestellten Körper sehr nahe kommt. Dieser selbst hat das Salz auf dreierlei Weise erhalten. 1. Durch Einwirkung von Cyankalium auf eine Lösung von Chromchlorür, 2. durch Erhitzen von fein gepulvertem Chrom mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium in einer geschlossenen Röhre auf 100°, 3. durch Einwirkung von Cyankalium auf kohlensaures Chromoxydul. Es bildet hellgelbe Krystalle, mitunter von einigen Zentimetern Länge, und hat die Zusammensetzung $CrCy,K_2Cy_2$. (C. r. **93.** 1079—81. [19.*] Dezbr. 1881.)

H. Schwanert, *Vorkommen groſser Krystalle von Ammonmagnesiumphosphat in einem etwa 100 Jahre alten Harne.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 37—39. 23. [3.] Jan. Greifswald.)

Bohuslav Brauner, *Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle.* (Monatsh. d. Chem. **3.** 1—60; Ber. Chem. Ges. **15.** 109—15; C.-Bl. 1882. 150.)

S. Kalischer, Über den *Einfluſs der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2747—53. 9. Jan. [Anf. Dez. 1881.] Berlin.)

V. H. Veley, Über einige *höhere Oxyde des Mangans und deren Hydrate.* (Journ. Chem. Soc. **41.** 56—66. Febr.; C.-Bl. 1882. 153.)

Wolcott Gibbs, Über *Osmyl-Ditetramin.* (Amer. Chem. Journ. **3.** 233—41. Okt. 1881.)

Carnelly, Über die *Einwirkung von Hitze auf Quecksilberchlorid.* Vor etwa einem Jahre (**81.** 65, der Name wurde damals Carnelley geschrieben), teilte der Vf. einige Versuche über die Einwirkung von Hitze auf Eis und Quecksilberoxyd unter niedrigem Drucke mit und legte diese Untersuchungen später der Royal Society vor. Es wurden daraus zwei Schluſsfolgerungen abgeleitet: 1. Wenn der Druck unter einem gewissen Punkte, dem sogen. kritischen Drucke erhalten wird, so ist es unmöglich, Eis, Quecksilberchlorid und wahrscheinlich jede andere Substanz zu schmelzen, so groſs auch immer die

angewendete Hitze sein mag. 2. Unter diesem Umstande können Eis und Quecksilberchlorid beträchtlich über ihren gewöhnlichen Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne zu schmelzen.

Von verschiedenen Seiten ist bald darnach die erste Beobachtung bestätigt worden, nicht aber die zweite. Der Vf. hat deshalb seine vorläufigen Versuche mit Quecksilberchlorid wiederholt und dabei die Temperatur desselben bestimmt, indem er die ungeschmolzene Masse in Kalorimeter tauchte, welche Terpentinöl, Benzin oder Petroleum enthielten. Es wurden hierbei einige unerwartete Resultate enthalten. Wenn das Salz als ein kompaktes Pulver um die Kugel des Thermometers geprefst ist und im Vakuum erhitzt wird, so steigt das Thermometer 21—50° über den Schmelzpunkt des Quecksilberchlorides, während die Kugel immer noch von festem Salze bedeckt ist. Bildet das Salz einen festen kompakten Cylinder, so steigt die Temperatur 15° über den Schmelzpunkt. Wird ein Terpentinölkalorimeter angewendet, so erreichte man Temperaturen, die bis 100° über den gewöhnlichen Schmelzpunkt gingen, bei Anwendung von Petroleum oder Benzin konnten Temperaturen oberhalb des gewöhnlichen Schmelzpunkts nicht erreicht werden. Der Vf. erklärt deshalb seine erste Mitteilung für irrtümlich und führt das Steigen des Thermometers über den Schmelzpunkt auf eine Überhitzung der aus der ungeschmolzenen Masse sich entwickelnden überhitzten Dämpfe zurück. Er schliefst ferner aus seinen Versuchen, dafs Terpentinöl nicht als kalorimetrische Substanz benutzt werden kann, um die spezifische Wärme fester, in Wasser löslicher Körper zu bestimmen, da einzelne derselben, Quecksilberchlorid, Zinkchlorid etc. beim Eintauchen eine Wärmeentwickelung veranlassen, die wahrscheinlich von einer Polymerisation des Terpentinöles herrührt. Aus diesem Grunde sind unzweifelhaft einige von Regnault's Bestimmungen der spezifischen Wärmen, bei denen er Terpentinöl benutzte, zu hoch. Die spezifische Wärme des Quecksilberchlorides ist gleich 0,06425 und die des Zinkchlorides 0,14301. (Chem. N. **45**. 39 bis 40. 27. [19.] Jan. London, Chem. Soc.)

F. Parmentier, Über die *Silicomolybdänsäure*. Diese in einer früheren Abhandlung (**81**. 444) erwähnte Säure hat der Vf. jetzt isoliert und in krystallisiertem Zustande erhalten, indem er das silicomolybdänsaure Quecksilberoxydul mit Salzsäure behandelte. Die Lösung der freien Säure giebt beim Eindampfen durchsichtige gelbe Krystalle, welche sich durch ihren Glanz und ihre Gröfse auszeichnen. Es sind Oktaëderwürfel, welche keinen Einflufs auf das polarisierte Licht ausüben. Sie schmelzen bei 45° in ihrem Krystallwasser und zersetzen sich unter 100°. Sie sind in Wasser und verdünnten Säuren sehr leicht löslich und bilden mit Basen krystallisierbare Salze; durch überschüssige alkalische Carbonate und ebenso durch Ammoniak werden sie zersetzt unter Abscheidung von Kieselsäure. Die Silicomolybdänsäure zeigt gewisse Analogien mit der Phosphomolybdänsäure, welche von Debray untersucht worden ist; es erscheint daher angemessen, diese Analogien, sowie auch die Verschiedenheiten der beiden Säuren zu charakterisieren. Ihre Darstellungsweise ist nicht dieselbe. Die Phosphomolybdänsäure bildet sich sehr langsam, wenn man das phosphomolybdänsaure Ammon durch Königswasser angreift. Die Silicomolybdänsäure kann auf diesem Wege nicht erhalten werden. Königswasser zersetzt das Ammonsalz und scheidet Kieselsäure ab.

Ferner ist die Phosphomolybdänsäure sehr beständig und kann ohne grofse Vorsichtsmafsregeln durch Abdampfen ihrer Lösung in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Die Silicomolybdänsäure ist weniger beständig. Es würde zu weit führen, alle die Schwierigkeiten aufzuzählen, denen man begegnet, wenn man sie krystallisiert erhalten will. Beide Säuren geben mit den Salzen des Thalliums, des Quecksilberoxyduls und des Silbers Niederschläge; ebenso werden die Alkaloide (Morphin, Chinin, Cinchonin), die zusammengesetzten Ammoniake (Anilin, Rosanilin, Naphtylamin, Äthylamin etc.) dadurch gefällt. Die Salze des Lithiums und des Natriums sind löslich. Die Oxyde des Rubidiums und des Cäsiums werden durch beide Säuren gefällt. Das phosphomolybdänsaure Ammoniak ist unlöslich, die Silicomolybdänsäure aber giebt nur mit konzentrierten Ammoniaksalzlösungen Niederschläge. Die Phosphomolybdänsäure giebt mit Kali eine unlösliche Verbindung, die Silicomolybdänsäure dagegen nicht, selbst nicht in konzentrierten Lösungen. Dieser letzte Unterschied dient besonders zur Charakterisierung der beiden Säuren. Das Verhalten der Silicomolybdänsäure zu den Salzen des Cäsiums und Rubidiums ist von besonderem Interesse. Man weifs, wie schwierig es ist, diese Salze durch eine einzige Reaktion nachzuweisen, wenn Kalisalze zugegen sind, was doch fast immer der Fall ist. Da die Silicomolybdate der beiden Metalle schwer löslich sind, lassen sie sich durch diese Säure nachweisen, selbst wenn sie nur in kleiner Menge mit anderen alkalischen Basen gemischt sind. Da ferner das Rubidiumsalz löslich ist, wenn auch schwach, so kann man es von dem Cäsiumsalze, welches in der Kälte und bei Gegenwart von Säuren absolut unlöslich ist, davon trennen. Bis jetzt war das empfindlichste Reagens auf Cäsium das Zinnchlorid, welches mit Cäsiumchlorid ein Doppelchlorid giebt; die

Silicomolybdänsäure scheint aber weit empfindlicher zu sein, denn sie verwandelt jenes Doppelchlorid in Cäsiumsilicomolybdat.

Auf Grund seiner ersten Untersuchungen hat der Vf. geglaubt, den Salzen der Silicomolybdänsäure die Formel $2RO, SiO_2, 13MoO_3 + nAq$ geben zu müssen. Die neueren Untersuchungen lassen die Formel der Säure $SiO_2, 12MoO_3 + 26HO$, welche der der Silicowolframsäure von Marignac entspricht, richtiger erscheinen. (C. r. **94**. 213—15. [30.*] Januar.)

Wolcott Gibbs, *Phosphomolybdate*. Vf. beschreibt eine Reihe von Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen der Phosphomolybdänsäure. (Amer. Chem. Journ. **3**. 317 bis 339. Dez. 1881.)

D. Klein, Über die *kolloidale Wolframsäure und deren Analogie mit der p-Wolframsäure*. Nach den Untersuchungen von Graham besitzt die kolloidale Wolframsäure eine sehr grofse Stabilität und geht erst bei beginnender Rotglühhitze in unlösliche Wolframsäure über. Es war nun interessant, zu untersuchen, ob diese Säure sich nicht vielleicht aus p-Wolframsäure, $12WoO_3, 5H_2O$, die bis jetzt noch unbekannt ist, bilden könne. Bei 200° hält nach Graham die kolloidale Säure noch 2,42 p. c. Wasser zurück, was der Formel $12WoO_3, 4H_2O$ entspricht. Die komplexen Derivate der p-Wolframate (Silicoduodeciwolframate und Borowolframate) scheinen 1 Molekül Konstitutionswasser weniger fest zu halten, als die übrigen. Nach Marignac verliert das Dikaliumsilicoduodeciwolframat 1 Mol. Konstitutionswasser über 150°. Es würde nicht überraschend sein, dafs etwas ähnliches für die Wolframsäure stattfände, wenn es gelingen sollte, sie zu isolieren. In jedem Falle ist auf die Analogie hinzuweisen, welche dieselbe mit der bei 200° getrockneten kolloidalen Säure besitzt. (Bull. Par. **36**. 643—44. 20. Dez. 1881.)

7. Analytische Chemie.

H. Krätzer, *Ein gleichzeitig Basen und Säuren anzeigendes Reagenzpapier*. Anstatt der zur Prüfung auf Basen und Säuren gewöhnlich benutzten Streifen roten und blauen, mit Lackmustinktur gefärbten Papieres sind auch andere Präparate mehrfach vorgeschlagen worden. Vf. bereitet einen Auszug von Blau- oder Kampecheholz, indem 2 g desselben mit 50 g Wasser einen Tag lang maceriert werden. Dann wird filtriert und mit dem Filtrate weifses dickeres Fliefspapier getränkt und getrocknet. Dieses an und für sich farblose Reagenspapier färbt sich beim Eintauchen in basische Flüssigkeiten tiefblau, in sauren Flüssigkeiten dagegen intensiv rot. Ein sehr feines ähnliches Reagenz ist bekanntlich auch das ätherische Extrakt der Alkannawurzel, welcher durch die geringsten Mengen von Alkali gebläut und umgekehrt von Säuren gerötet wird. (Polyt. Notizbl. **36**. 397. 1881.)

M. Schroeder, Über das *Thallium als Indikator bei der Zinktitriermethode*. (B.- u. H.-Ztg. **19**. 4—5. 6. Jan. Rosdzin.)

Hugo Krüss, *Zur quantitativen Spektralanalyse*. (Repert. anal. Chem. **2**. 18—22. 15. Jan. Hamburg.)

H. Pellet, Die *Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Düngemitteln*. Der Vf. benutzt hierzu die Dumas'sche Methode (Verbrennung mit Kupferoxyd und Messung des Stickstoffes als Gas) und beschreibt die Art und Weise, wie er dieselbe zu dem genannten Zwecke ausgeführt. (Z. des Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. **18**. 934—38. Dez. 1881.)

H. Ritthausen, Über das *Verhalten des chromsauren Bleies bei Verbrennungen und zu Sauerstoff*. Bei Verbrennungen mit chromsaurem Blei erhält man nicht selten zu hohe Zahlen für C. Dies rührt, wie der Verf. durch Versuche feststellte, von einem Gehalte des Chromates an organischer Substanz oder Kohlenstoff, oder auch anderen in der hohen Hitze flüchtigen und von Kalilauge absorbierbaren Stoffen her; selbst geschmolzenes Chromat scheint nicht immer ganz frei davon zu sein. Ferner ergab sich aus einem Versuche, dafs das Glühen eines Gemenges von Chromat mit organischer Substanz bis zum Sintern der Masse nicht immer genügt, um allen Kohlenstoff zu oxydieren. Sauerstoffgas wird von (gebrauchtem) glühendem chromsauren Blei anfangs so vollständig absorbiert und gebunden, dafs nur ab und zu eine Gasblase durch die vorgelegten Apparate hindurchgeht, und diese Absorption danert so lange, bis die Masse damit gesättigt ist. Aber auch ungebrauchtes geschmolzenes Chromat absorbiert nicht unerhebliche Quantitäten und ersetzt sich dabei der Verlust während der Schmelzung. Infolge dieses Verhaltens wird es nicht nur vollständig regeneriert, sondern auch gereinigt, wenn Reste kohlenstoffhaltiger Substanzen vollständig oxydiert und entfernt werden, und ist deshalb besonders tauglich zu C- und H-Bestimmungen in organischen Körpern; daher erscheint es empfehlenswert, das chromsaure Blei in allen Fällen im O-Strome auszuglühen. (J. prakt. Chem. **25**. 141—43. Ende Jan.)

Pellet, *Bestimmung der Alkalität oder des Säuregrades in gefärbten Flüssigkeiten.*

Da bei solchen, selbst wenn sie stark verdünnt werden, der Farbenwechsel des zugesetzten Indikators nicht immer genau beobachtet werden kann, so benutzt Vf. *sehr empfindliches Lackmuspapier*, welches er mit der Flüssigkeit betupft. Zur Darstellung desselben wird wie gewöhnlich eine klare Lackmuslösung bereitet und diese mit Schwefelsäure neutralisiert, bis sie weinrot erscheint. Man macht hierauf mit der Lösung einen Strich auf einen Porzellanteller und beobachtet, ob derselbe beim Trocknen wieder blau wird. Geschieht dies, so ist noch mehr Säure hinzuzusetzen, bis der Strich nach dem Eintrocknen seine weinrote (nicht zwiebelrote) Farbe bewahrt. Sollte zu viel Säure zugesetzt sein, so fügt man noch etwas von der blauen Lackmuslösung, von der man zu diesem Zwecke einen Teil bei Seite gesetzt hatte, hinzu. Mit der so erhaltenen, beständig weinroten Lackmuslösung bestreicht man mittels eines reinen Pinsels gut geleimtes und gut ausgewaschenes, weder saures noch alkalisches Papier, welches ebenfalls seine weinrote Farbe nach dem Trocknen behalten mufs. Es wird in einem, von sauren und alkalischen Dämpfen freien Raume getrocknet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. (Sucrerie belge **10**. Nr. 2; Z. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. **19**. 55—57. Jan.)

Fr. Böckmann, *Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten.* Vf. beschreibt eine Modifikation der Chloratmethode: 0,5 g fein gepulverter Pyrit werden mit 25 g einer Mischung von 6 Tln. kohlensaurem Natron und 1 Tl. chlorsaurem Kali über dem Gebläse geschmolzen, die Schmelze in einem Becherglase aufgelöst und die Lösung in ein zweites, überschüssige Salzsäure enthaltendes Becherglas filtriert, worauf man im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbarium fällt. Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Gesamtschwefels in der Laming'schen Masse. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 90—91. Jan. [August.] Brüssel.)

H. Schäppi, *Bestimmung kleiner Mengen Arsen im Schwefel.* Diese von dem Vf. empfohlene Methode gründet sich auf die Löslichkeit des Schwefelarsens in heifsem und verdünntem Ammoniak, während der Schwefel in derselben Flüssigkeit unlöslich ist. Man pulvert 10 g des zu untersuchenden Schwefels möglichst fein, übergiefst ihn dann mit heifsem Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure, digeriert einige Zeit und filtriert, wäscht aus, bis die Waschwasser nicht mehr sauer reagieren. Damit wurde dem Schwefel $CaCl_2$ und $CaSO_4$ entzogen und etwa vorhandenes Calciumsulfid zerstört. Der so vorbereitete Schwefel wird mit 70—80° warmem Wasser übergossen, einige Tropfen konzentriertes reines Ammoniak zugesetzt und $^1/_4$ Stunde digeriert. Dabei geht alles Arsen, das als Schwefelarsen im Schwefel vorhanden ist, in Lösung. Man filtriert von dem Schwefel und behandelt die ammoniakalische Lösung je nach der verlangten Genauigkeit, verschieden. Das zweimalige Filtrieren bei diesen Vorbereitungen ist gar nicht zeitraubend, da der feinpulverige Schwefel die Poren des Filters nicht verstopfen kann.

Das Arsen kann im Schwefel nur als As_2S_3 vorhanden sein, da derselbe immer durch Reduktionsvorgänge gebildet wird, resp. bei Gegenwart reduzierender Gase wie SO_2 und SH_2. Ein allfälliges Vorkommen von As_2S_5 thut auch keinen Schaden, da solches unter Ausscheidung von Schwefel in Ammoniak löslich ist.

I. Für ganz genaue Bestimmungen versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat und fällt damit allen im Schwefelarsen vorhandenen Schwefel als Schwefelsilber, säuert mit Salpetersäure an, filtriert und wäscht aus. Der Niederschlag von Ag_2S wird in warmer Salpetersäure gelöst und als Chlorsilber bestimmt. Aus dem Gewichte des letzteren läfst sich leicht das Schwefelarsen berechnen; auf jedes Molekül As_2S_3 fallen nach folgenden Gleichungen 6 Mol. $AgNO_3$, resp. AgCl:

a. Lösen von Schwefelarsen in Ammoniak:

$$As_2S_3 + 6NH_3 + 3H_2O = As(ONH_4)_3 + As(SNH_4)_3.$$

b. Fällen mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung:

$$As(SNH_4)_3 + As(ONH_4)_3 + 6NH_3 + 3H_2O + 12AqNO_3 = 2As(OAg)_3 + 3Ag_2S + 12NO_3NH_4.$$

c. Beim späteren Ansäuern mit Salpetersäure wird das Silberarsenit zerstört, Schwefelsilber bleibt unverändert:

$$As(OAg)_3 + 3HNO_3 = As(OH)_3 + 3AgNO_3.$$

II. Hat man oft Arsenbestimmungen zu machen, so ist die doppelte Fällung und Wägung des Silbers zu umständlich; es ist deshalb für solche eine weniger genaue, aber rascher auszuführende Methode vorzuziehen. Man benutzt die ammoniakalische Lösung von Schwefelarsen, neutralisiert mit reiner verdünnter Salpetersäure vorsichtig und verdünnt ziemlich stark. (Je sorgfältiger man neutralisiert, um so besser fallen die Resultate aus.) Dann titriert man mit $^1/_{10}$-Normalsilbernitrat, bis ein Tropfen der Lösung mit

neutralem Chromat nicht mehr gelb bleibt, sondern gebräunt wird, worauf man, beim Mischen der Tropfen mit einem Glasstabe, immer einige Sekunden warten sollte. Aus der Anzahl der dabei verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitrat läfst sich leicht das Arsen berechnen. Dem Verlaufe der bei dieser Bestimmung vorgehenden Reaktionen liegen folgende Umsetzungen zu Grunde:

a. Schwefelarsen geht beim Lösen in Ammoniak als Ammonarsenit und Ammonsulfarsenit in Lösung:

$$As_2S_3 + 6NH_3 + 3H_2O = As(ONH_4)_3 + As(SNH_4)_3.$$

Als Beweis der Richtigkeit dieser Reaktion genügt die Thatsache, dafs sämtliches Schwefelarsen mit Salzsäure wieder ausgeschieden wird:

$$As(ONH_4)_3 + As(SNH_4)_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6NH_4Cl + 3H_2O.$$

Jedes Lehrbuch erklärt diese Reaktion als quantitativ richtig verlaufend und betrachtet Schwefelarsen als in verdünnter Salzsäure völlig unlöslich. Letzteres ist nicht richtig für frisch gefälltes Schwefelarsen, es braucht dieses einige Zeit, um vollständig ausgeschieden zu werden. Bei Prüfung obiger Reaktion wird man darum nur so verfahren dürfen, dafs man frühestens 12 Stunden nach dem Fällen filtriert, sonst wird die Bestimmung zu kurz sein.

b. Behandelt man die neutrale Lösung von As_2S_3 in Ammoniak mit Silbernitrat, so entsteht:

$$As(SNH_4)_3 + As(ONH_4)_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = 2As(OH)_3 + 3Ag_2S + 6NO_3NH_4.$$

Es kann dabei kein arsenigsaures Silber entstehen, wenn man vorher vorsichtig neutralisiert hat, da solches neben freier Salpetersäure, die bei dessen Bildung entstehen mufste, nicht existiert.

Bei Betrachtung obiger Gleichungen findet man, dafs für jedes ursprüngliche Molekül As_2S_3 6 Moleküle Silbernitrat gebraucht werden, so dafs 1 Molekül Silbernitrat nur $^1/_6$ Molekül anzeigt.

$^1/_{10}$-Silberlösung entspricht also = 0,0041 g As_2S_3, d. h. bei Anwendung von 10 g Schwefel = 0,041 p. c. As_2S_3.

III. Für ganz rohe Bestimmungen von Arsen, die z. B. bei jeder einzelnen Charge ausgeführt werden sollten, genügt es, 10 g möglichst fein gepulverten Schwefel mit Salpetersäure zu behandeln und dann mit Ammoniak auszuziehen und mit Silbernitrat zu versetzen. An der Intensität der Bräunung, resp. der Menge des entstehenden Niederschlages von Ag_2S läfst sich erkennen, ob ein Schwefel annähernd rein von Arsen oder ziemlich stark damit verunreinigt ist, womit man ein Mittel hat, verschieden reinen Schwefel zu sondern, was selbstredend für den Verkauf von Vorteil ist. Schwefel, der nur eine Spur Arsen enthält, giebt mit Silbernitrat nur eine ganz schwache Bräunung, keinen Niederschlag. Bei 0,05 p. c. As_2S_3 erhält man bei Anwendung von 10 g Schwefel schon einen starken flockigen Niederschlag von Ag_2S. (Chem. Ind. **4.** 409—10. Ende Dez. 1881. Widnes in Lancashire.)

F. Wunderlich, *Trennung des in Gesteinen vorhandenen Quarzes von Silicatkieselsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2811—12. 9. Jan. [10. Nov.] 1881.)

Alex. Classen und **O. Bauer,** *Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen.* (Forts. von **81.** 668). Die Vff. haben die Elektrolyse zur Ausführung folgender Bestimmungen und Trennungen benutzt. Trennung von Eisen, Mangan und Phosphorsäure; Trennung von Eisen, Mangan und Schwefelsäure; Trennung von Eisen, Mangan und Thonerde; Trennung von Eisen, Mangan, Thonerde und Phosphorsäure; Trennung von Eisen und Chrom; Trennung von Eisen, Mangan und Chrom; Trennung von Eisen, Mangan, Chrom und Thonerde; Trennung von Nickel und Mangan; Trennung von Kobalt und Mangan; Trennung von Zink und Mangan; Trennung von Wismut, Kupfer, Kadmium und Mangan; Trennung von Eisen, Beryllerde und Thonerde; Trennung von Eisen und Zirkonerde; Trennung von Eisen und Vanadin. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2771—83. 9. Jan. [5. Dez.] 1881. Aachen.)

Schneider, *Prüfungsmethoden des Jodkaliums.* Vergleichende Untersuchungen zum Zwecke ihrer Anwendbarkeit bei Apothekenrevisionen. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 39—44. 28. Jan. Sprottau.)

Ed. Teuber, *Zur Eschka'schen Quecksilberprobe.* Auf den unter diesem Titel von O. Hausamann (**81.** 793) veröffentlichten Aufsatze sieht sich Vf. veranlafst, einiges zu erwidern. H. bezeichnet die Probe in ihrer jetzigen Weise bei Probesubstanzen, die sehr

viel Bitumen enthalten, wie dies namentlich bei Stuppen und anderen Fabrikations-Zwischenprodukten der Fall ist, als für die Praxis mangelhaft und ungenau, und zwar aus dem Grunde, weil die als Oxydationsmittel hier in Anwendung kommende Mennige das Bitumen nicht vollkommen verbrennt, daher von dem Quecksilberspiegel des Golddeckels, an den es sich ebenfalls ansetzt, erst mit Äther abgespült werden muſs, und schlägt als kräftigeres Oxydationsmittel anstatt Mennige chromsaures Bleioxyd vor.

Schon im Jahre 1874, als Vf. die ESCHKA'sche Methode, nach welcher hier nur die zur Hütteneinlösung gelangenden Erzsorten probiert wurden, auch auf die Untersuchung sämtlicher Zwischenprodukte und Brennrückstände ausdehnte, versuchte er die Anwendung verschiedener Oxydationsmittel zur unmittelbaren Erzielung reiner Quecksilberspiegel. Von diesen Mitteln lag jedoch neben der Mennige, für deren Anwendung bei dem kurrenten Betriebe er sich entschied, das Bleisuperoxyd viel näher als das Bleichromat, weil ersteres bei viel geringerer Temperatur einen Teil, und zwar die Hälfte seines Sauerstoffes abgiebt (6 p. c. entsprechend) als letzteres, das erst bei ziemlich hoher Temperatur nur etwa 4 p. c. O ausscheidet. Das PbO_2 verbrennt nun thatsächlich das Bitumen vollständig und man erhält direkt ganz reine Quecksilberspiegel. Nachdem sich aber zeigte, daſs die Proben mit Mennige an ihrer Genauigkeit nichts einbüſsen, wenn nur die von ZDRAHAL mitgeteilten, leicht einhaltbaren Vorsichtsmaſsregeln beobachtet werden, so wurde, da eine besondere Beeinträchtigung der Handlichkeit der Probe durch das nötige Abspülen der Golddeckel mit Äther nicht erblickt werden konnte, die Mennige als Oxydationsmittel beibehalten, weil sie auch bedeutend billiger zu stehen kommt als das Bleisuperoxyd, von welchem 1 kg 4 fl 70 kr, 1 kg Mennige jedoch nur 30 kr kostet.

Versuche mit chromsaurem Bleioxyd wurden erst jetzt infolge des von HAUSAMANN gemachten Vorschlages durchgeführt; sie ergaben, wie es vorauszusehen war, keine merklich besseren Resultate als die Mennige. Gröſsere, bei den Zwischenprodukten vorkommende Probedifferenzen haben durchaus nicht ihren Grund in der Probiermethode, sondarin, daſs in allen derartigen Produkten auch mehr oder weniger metallisches Quecksilber vorkommt, wodurch eine vollkommen gleichförmige Mischung des Probegutes nicht wohl möglich ist. Die Vermutung HAUSAMANN'S, daſs die Probe in derartigen Fällen in ihrer jetzigen Weise für die Praxis mangelhaft und höchst wahrscheinlich auch ungenau sei, ist daher nicht zutreffend.

Es sei noch angeführt, daſs bei Quecksilberbestimmungen, auſser den kurrenten Betriebsproben, wo die Probesubstanz teerartige Produkte der trockenen Destillation erzeugt, die sich durch Äther oder andere Lösungsmittel nicht wohl entfernen lassen, wo also eine vollkommene Verbrennung der organischen oder anderen Substanzen, z. B. von viel Schwefel in Niederschlägen etc., erzielt werden will, sich das Bleisuperoxyd zur Erreichung dieses Zieles als ein höchst zweckmäſsiges und kräftiges Oxydationsmittel erweist. (Österr. Ztschr. **29.** 675—76. 24. Dez. 1881. Idria.)

K. Foerster, *Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 230—32. 13. Febr. [26. Jan.])

J. Skalweit, Über die *Einwirkung von Äther und Alkohol auf Tabak, sowie die Destillation der dadurch gewonnenen Extrakte.* Des Vf's. Versuche zeigen, daſs durch Schwefelsäure und Alkohol alles Nicotin aus dem Tabak extrahiert werden kann, daſs aber die Frage, ob bei der Behandlung mit Kalilauge und Äther (SCHLÖSING) noch Nicotin im Tabak bleibt, nicht unbedingt bejaht werden darf. In einigen Fällen blieben bei dieser Behandlung nur Spuren zurück, welche vernachlässigt werden konnten, bei anderen dagegen bis zu $^1/_2$ p. c. Es erscheint deshalb bei der Tabakanalyse angezeigt, die Bereitung des Extraktes mit Alkohol und Schwefelsäure vorzunehmen.

Um bei der Destillation brauchbare Resultate zu erhalten, ist es stets erforderlich, das neutralisierte Destillat auf Ammonsulfat zu prüfen. Je konzentrierter das Destillat, desto leichter ist diese Prüfung auszuführen. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 113—19. 27. Febr. [27. Jan.] Hannover.)

E. Schulze, Über die *Bestimmung des aus Amiden abspaltbaren Ammoniaks in Pflanzenextrakten.* (Ztschr. anal. Chem. **21.** 1—26. Ende Jan. [Mai 1881.] Zürich.)

R. Kayser, *Untersuchung mehrerer Moste verschiedener Abstammung, aus denselben dargestellter Weine und Kunstweine.* (Rep. anal. Chem. **2.** 1—3 und Fortsetzung. Jan. Nürnberg.)

G. Ulex, Über die *Bestimmung der Verunreinigung der Rapskuchen durch anderweitige Senföl gebende Samenkuchen.* (Rep. anal. Chem. **2.** 3—4. 2. Jan. Hamburg.)

Peter Collier, *Zuckerbestimmung mittels übermangansaurem Kali.* Die Bestimmung des Zuckers in dem aus der Sorghum-Pflanze gewonnenen Zuckersafte geschieht in den Vereinigten Staaten nach einem Berichte des Vf's., Chemiker im Ackerbauministerium, mit Hilfe des Permanganatprozesses.

Gewöhnlich werden zwei Proben (Sorghum-) Stengel genommen, der durch die ganze

Entwickelung der Pflanzen gekennzeichnete Reifezustand, das Gewicht der unabgestreiften, sowie dasjenige der abgestreiften und geköpften Stengel festgestellt. Die Differenz ergiebt die Masse der Blätter und Köpfe. Ferner wird ermittelt durchschnittliche Länge und Durchmesser der abgestreiften Stengel. Letztere werden geteilt, so daſs die oberen und die dicken unteren Enden gleich viel wiegen, und nun wird die durchschnittliche Länge der dünnen oberen, sowie der dicken unteren Enden festgestellt, dieselben werden getrennt analysiert. Zu diesem Behufe schneidet man sie mit einem Hackmesser fein, zerquetscht in einem eisernen Mörser und preſst bei hohem Drucke. Der ausgepreſste Saft wird gewogen. 100 ccm desselben werden durch Zusatz einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd und Wasser auf 225 ccm gebracht und durch trocknes Papier filtriert.

a. Bestimmung der Glykose. 10 ccm der filtrierten Flüssigkeit werden mit einem beträchtlichen Überschusse FEHLING'scher Lösung auf dem Wasserbade mit eingestelltem Thermometer auf nicht mehr wie 75° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur soll Rohrzucker nicht auf FEHLING'sche Lösung einwirken.

b. 5 ccm des Filtrates vom Bleiniederschlage werden durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure invertiert und sodann ebenfalls mit einem groſsen Überschusse FEHLING'scher Lösung erhitzt.

Das in a. gefällte Kupferoxydul entspricht der vorhandenen Glykose, das in b. gefällte der Summe aus vorhanden gewesenem und durch die Inversion entstandenem reduzierten Zucker. Dasselbe wird in jedem Falle durch Dekantation (und Filtration durch feines Papier) mit heiſsem Wasser sorgfältig gewaschen, in einer durch Schwefelsäure stark sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gelöst und die Menge des hierdurch gebildeten Eisenoxydulsalzes durch Titrieren mit übermangansaurem Kali festgestellt. Nach den vom Vf. gegebenen Gleichungen würde jedes Molekül verbrauchten Permanganates zwei Molekülen Glykose ensprechen:

$$\frac{2\,C_6H_{12}O_6}{360\,\text{Tln.}} = \frac{5\,Cu_2O}{714\,\text{Tln.}} = \frac{10\,FeSO_4}{1520\,\text{Tln.}} = \frac{2\,KMnO_4}{316{,}46\,\text{Tln.}}$$

Den zur Erzielung der Endreaktion erforderlichen Überschuſs von Permanganat ermittelt jeder Beobachter zweckmäſsig besonders, um denselben event. in Abzug bringen zu können. (Nach einem Berichte von W. LENZ in Ztschr. anal. Chem. **21.** 144.)

C. Arnold, *Quinquaud'sches Verfahren zur Harnstoffbestimmung.* (Rep. anal. Chem. **2.** 4—7. 2. Jan. Hannover.)

P. Giacosa, *Volumetrische Bestimmung des Phenols.* Diese Methode gründet sich auf die von LANDOLT angegebene, allgemein gebräuchliche Fällung des Phenols als Tribromphenol durch Bromwasser. Diese ist bereits im Jahre 1871 von KOPPESCHAAR zu demselben Zwecke benutzt worden. Des Vf's. Verfahren ist einfacher. Er wandte titriertes Bromwasser an, dessen Titer nicht durch Natriumhyposulfit, sondern durch eine titrierte Phenollösung bestimmt ist. Da man das Bromwasser nicht tropfenweise aus einer Bürette kann auslaufen lassen, wegen der sich dabei entwickelnden Bromdämpfe, so verfährt Vf. umgekehrt, indem er die Phenollösung in das Bromwasser laufen läſst. Der Niederschlag von Tribromphenol setzt sich rasch in groſsen Flocken ab und die Flüssigkeit wird bald klar. Nimmt man in diesem Momente einen Tropfen der Lösung und prüft mit einer Jodkaliumstärkelösung, so konstatiert man die Abwesenheit von Brom. Gleichwohl ist nicht alles Brom in dem Niederschlage gebunden, sondern eine kleine Menge ist mechanisch durch das Tribromphenol mit niedergerissen, welches dadurch eine mehr oder weniger gelbliche Färbung annimmt. Arbeitet man aber immer mit Lösungen von annähernd gleichem Titer und wendet immer die gleiche Menge Bromwasser an, so ist die mit niedergerissene Brommenge immer dieselbe, wie aus des Vf's. Analysen hervorgeht.

Zur Ausführung der Analyse bringt 20 oder 25 ccm Bromwasser in einen Kolben von 100 ccm Inhalt, dessen durchbohrter Kork das Röhrchen der Bürette mit der titrierten Phenollösung aufnimmt. Läſst man diese einströmen, so entsteht sofort eine milchige Trübung, welche immer stärker wird, bis man zuletzt das Auftreten weiſser Flocken bemerkt; zugleich verschwindet die gelbe Farbe des Broms mehr und mehr. Von jetzt ab läſst man die Phenollösung nur noch tropfenweise einfallen und schüttelt zwischen je 2 oder 3 Tropfen. Die Flocken senken sich zu Boden und die Flüssigkeit wird heller, bis sie endlich absolut farblos ist. Jetzt unterbricht man die Operation und bringt einen, auf einem Glasstabe herausgenommenen Tropfen auf Stärkepapier. In der Regel bemerkt man dann noch eine schwache Bläuung, welche aber durch nachträglichen Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Phenollösung verschwindet. Der Vf. giebt analytische Belege, welche die Genauigkeit dieser Methode erkennen lassen. Diese läſst sich sehr leicht für die Bestim-

mung des Phenols im Harn und in den zu Lister verwendeten Materialien anwenden. (Ztschr. physiol. Chem. 6. 43—50. Nov. [Aug.] 1881. Turin.)

R. Ulbricht, *Beiträge zur Most- und Weinanalyse.* V. *Bestimmung des Zuckers.* (Landw. Vers.-Stat. 27. 257—73. Jan.)

Stutzer, Über die *quantitative Bestimmung der Proteïnstoffe.* Anlehnend an die Beobachtungen von Ritthausen, daſs CuO mit Proteïnstoffen Verbindungen bildet, welche in neutralen Flüssigkeiten unlöslich sind, suchte Vf. zunächst ein Verfahren auf, um die in Futtermitteln enthaltenen Proteïnstoffe durch CuO unlöslich zu machen, und gleichzeitig die anderen stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzen: Amide, Alkaloide u. dgl., vollständig in Lösung zu bringen. Das erste Erfordernis hierzu war, daſs die Kupferfällung nur in neutraler oder sehr schwach essigsaurer Flüssigkeit vorgenommen werden muſste, indem die minimalsten Mengen freien Alkalis das Kupferproteïn wieder lösen. Versetzt man den wässerigen Auszug eines Futtermittels mit Kupfervitriollösung und sucht die Flüssigkeit durch Alkali genau zu neutralisieren, so gelingt dies wohl bei vielen Kraftfuttermitteln, welche keinen stark gefärbten wässerigen Auszug geben; dagegen ist es bei Untersuchung von Grünfutter und Rauhfutter oft unmöglich, die gefärbte Flüssigkeit sorgfältig zu neutralisieren. Mit gutem Erfolg wendete Vf. statt eines Kupfersalzes neutrales CuO_2H_2 an, welches zweckmäſsig nach der neulich in den landwirtschaftlichen Versuchsstationen angegebenen Methode hergestellt wird, indem man der Kupfersalzlösung vor dem Ausfällen mit Alkali eine geringe Menge Glycerin zusetzt und das CuO_2H_2 nach dem Auswaschen mit soviel glycerinhaltigem Wasser verreibt, daſs es eine dickflüssige, mit einer Pipette aufsaugbare Masse bildet. Ohne Zusatz von Glycerin zersetzt sich das CuO_2H_2 sehr bald in CuO und Wasser, während es bei Gegenwart von Glycerin jahrelang die intensiv blaue Farbe behält. In 5 oder 10 ccm desselben wird der Gehalt an CuO annähernd ermittelt und auf CuO_2H_2 berechnet.

Zur Bestimmung des Proteïnstickstoffs wägt Vf. stets 1 g des zerkleinerten, durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Futtermittels ab, nur bei Blutmehl und Fleischmehl, welche mehr als 10 p. c. N enthalten, verwendet Vf. $^1/_2$ g. Das einfachste Verfahren würde darin bestehen, daſs man die abgewogene Substanz mit Wasser auskocht, den Auszug mit CuO_2H_2 versetzt und nicht proteïnartige Stoffe in Lösung zu bringen sucht, aber leider gestatten nicht alle Futtermittel, daſs man die wässerige Abkochung derselben direkt mit CuO_2H_2 fällt, indem einige, allerdings selten vorkommende stickstoffhaltige Bestandteile, z. B. Solanin und manche Alkaloide, auf diese Weise nicht vollständig gelöst werden. Andererseits sind manche Samen reich an phosphorsaurem Kali, so daſs durch CuO_2H_2 Kupferphosphat und minimale Mengen freien Alkalis entstehen können, welche genügen, um einen Teil des Cu-Proteïns in Lösung zu halten. Das phosphorsaure Kali und die anderen störend wirkenden N-haltigen Bestandteile können vor dem Zusatz von CuO_2H_2 unschädlich gemacht werden, indem man geringe Mengen Essigsäure auf das Untersuchungsobjekt kurze Zeit einwirken läſst, und zwar zieht Vf. vor, Essigsäure im Verhältnis von 1 : 100 mit 95 proz. Alkohol verdünnt anzuwenden, weil man von dieser Mischung eine gröſsere Menge nehmen kann wie von einer wässerigen Lösung von Essigsäure, ohne eine teilweise Peptonisierung der Eiweiſsstoffe befürchten zu müssen. Er läſst demnach 1 g der in ein Becherglas gebrachten Substanz nach dem Übergieſsen mit einer Mischung von 1 ccm Essigsäure und 100 ccm Alkohol einmal aufkochen und filtriert die Flüssigkeit nach dem Erkalten in der Weise durch ein glattes Filter von 5 cm Radius, daſs nichts oder nur ganz minimale Mengen von dem Unlöslichen mit aufs Filter gelangen. Das Filter wird dann einige Male mit Alkohol ausgewaschen, um Essigsäure und etwa gelöste Fette zu entfernen, und dann zurückgestellt. Den im Becherglase befindlichen Rückstand übergieſst man mit 100 ccm Wasser, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden oder, falls die Substanz viel Stärkemehl enthält, erwärmt sie zehn Minuten lang im Wasserbade auf circa 90°. Nachdem die Flüssigkeit halb erkaltet ist, werden 0,3 bis 0,4 g CuO_2H_2 hinzugefügt und nach einigen Minuten das Unlösliche auf das bereits vorhin benutzte Filter gebracht, ausgewaschen, wodurch alle noch vorhandenen nicht proteïnartigen Verbindungen in Lösung gehen, und dann wird das Filter bei 100—110° getrocknet. Schlieſslich bestimmt man in dem getrockneten Rückstande den Stickstoff durch Glühen mit Natronkalk. Hat man auſserdem den Gesamtstickstoff ermittelt, so ergiebt die Differenz beider Bestimmungen denjenigen Stickstoff, der in nicht proteïnartigen Verbindungen, also in Form von Amiden, Alkaloiden etc. zugegen ist.

Weitere von dem Vf. ausgeführte Untersuchungen beziehen sich auf die Frage: Wie verhalten sich die in Futtermitteln enthaltenen Proteïnstoffe bei der Verdauung, können sie unter besonders günstigen Verhältnissen vollständig verdaut werdaut werden oder nicht? Die Antwort, welche er hierauf erhielt, lautet: Die Proteïnstoffe der Futtermittel bestehen aus zwei physiologisch und chemisch verschiedenartigen Verbindungen, von denen die eine sowohl durch sauren Magensaft, wie auch durch alkalischen Pankreassaft verdaut werden

kann; diese Substanz würde also verdauliches Eiweifs sein, während die andere Verbindung durch die tierischen Verdauungssäfte nicht in Lösung gebracht wird. Diese letztere enthält aufser N auch P und S in organischer Verbindung, und zwar im Verhältnis von 2 P : 5 S : 20 N, und scheint sie der in tierischen Stoffen wiederholt nachgewiesenen Gruppe der Nucleïne anzugehören. Mit genaueren Untersuchungen über Nucleïn ist zur Zeit einer der Assistenten des Vf.'s, Klinkenberg, beschäftigt. Die Trennung des Nucleïn-N vom Eiweifs-N läfst sich genau quantitativ ausführen und geschieht am besten durch Verdauung mit saurem Magensafte, wobei die einen N-Verbindungen in Lösung gehen, die anderen mit Cellulose u. dgl. ungelöst zurückbleiben. Über die Magensaftverdauung hat Vf. bereits in Henneberg's „Journal für Landwirtschaft" ausführliche Mitteilungen gemacht und wird nun demnächst das Verhalten der Proteïnstoffe gegen Pankreassaft besprechen. Da das in Futtermitteln enthaltene Nucleïn weder durch Pepsin noch durch Pankreasferment verdaut werden kann, scheint es für den tierischen Organismus wertlos zu sein und verdient es bei Fütterungsversuchen berücksichtigt zu werden. Häufig werden nach dem von dem Vf. in Vorschlag gebrachten Verfahren zur Ermittelung des Verdaulichkeitskoeffizienten für Proteïn-N etwas höhere Zahlen, wie bei Fütterungsversuchen gefunden, und zwar nach Beobachtung von Kellner desto höher, je weniger verdauliche Eiweifsstoffe, und je mehr verdauliche N-arme Trockensubstanz das betreffende Futter enthält, und erklärt Kellner die Depression der Proteïnverdauung infolge leicht verdaulichen N-armen Beifutters dadurch, dafs mit zunehmendem Gehalt des verzehrten Futters an verdaulicher Trockensubstanz der Gehalt der Exkremente an N-haltigen Sekreten steigt. Sollte diese Beobachtung Kellner's durch weitere Versuche bestätigt werden, so würde das von dem Vf. angegebene Verfahren zur Ermittelung des Verdaulichkeitskoeffizienten für Proteïnstickstoff genauere Zahlen ergeben wie viele der bisherigen Fütterungsversuche, und ebenso genaue Zahlen, wie sie in Zukunft durch Fütterungsversuche unter Berücksichtigung der ausgeschiedenen N-haltigen Sekrete zu ermitteln sind. (Tagebl. d. Naturf.-Ver. zu Salzburg. 1881. 84—85.)

F. Stohmann, Über die *quantitative Bestimmung der freien Säuren in pflanzlichen und tierischen Fetten.* Der Vf. hat die von Burstyn zu diesem Zwecke empfohlene Methode (**73**. 27) geprüft und unbrauchbar gefunden. Durch Schütteln mit Alkohol entfernt man stets nur einen gewissen Anteil der freien Fettsäure, während ein anderer, verhältnismäfsig grofser Teil davon in dem Fette gelöst bleibt. Auch wiederholtes Schütteln führt hier nicht zum Ziele, wie folgender Versuch zeigt. 100 ccm oder 91,073 g Öl hatten einen Säuregehalt, welcher 360 mg Na_2O entsprach. Bei sechs aufeinander folgenden Durcheinanderschüttelungen wurden Mengen erhalten, welche folgenden Mengen Na_2O entsprachen:

1	2	3	4	5	6	Summa
89,95	64,72	46,35	34,44	25,52	19,71	280,69.

Das rückständige Öl wurde dann endlich noch auf seinen Säuregehalt geprüft und es ergab sich, dafs dasselbe, auf 100 ccm berechnet, noch 82,88 mg Na_2O sättigen konnte. Hieraus ergiebt sich, dafs das Öl zu den Fettsäuren eine gewisse Anziehungskraft besitzt, welche sich zu der des Alkohols ins Gleichgewicht setzt und eine vollständige Extraktion verhindert. Dies wurde noch durch folgende Versuche bestätigt. 50 ccm einer Lösung von Stearinsäure in 90 p. c. Alkohol, welche zur Neutralisierung 112 mg Na_2O bedurften, wurden mit 50 ccm des sechsmal mit Alkohol ausgeschüttelten Öles wie früher vermischt. Der Säuregehalt der Flüssigkeit betrug nachher 44 mg Na_2O. Die 50 ccm Öl hatten daher aus der alkoholischen Stearinsäurelösung den Säurewert von 68 mg Na_2O aufgenommen.

Eine andere Methode der Bestimmung des Säuregehaltes in Fetten ist von Franz Hofmann (1874) beschrieben worden. Sie besteht in einer Titrierung der ätherischen Fettlösung mit alkoholischer Natronlösung. Diese bietet vollständige Sicherheit zur Erlangung richtiger Resultate und leidet nur an der Unbequemlichkeit, dafs die alkoholische Natronlösung stets frisch bereitet werden mufs. Der Vf. hat indes gefunden, dafs die letztere auch durch eine wässerige Alkalilösung oder Barytwasser ersetzt werden kann, wenn man letzteres im Vereine mit starkem Alkohol auf das Öl wirken läfst. Man verfährt hierbei wie folgt.

Etwa 10 g Öl werden mit 100 ccm Alkohol von 96°, dessen Säuregehalt vorher ermittelt ist und als Korrektionszahl in Rechnung gestellt wird, in einem Kölbchen stark durchschüttelt; starre Körper werden vor dem Zusatze des Alkohols in wenig Äther gelöst. Der Flüssigkeit fügt man ein paar Tropfen neutralisierte Rosolsäurelösung zu und titriert mit Barytwasser (etwa 7 g Barythydrat auf 1 l) bis zur Rotfärbung. Letztere verschwindet bei kräftigem Umschütteln sofort wieder, indem der Alkohol neue Mengen von

Säure aus dem Öle aufnimmt. Man fügt nun vorsichtig kleine Mengen von Barytwasser zu, bis schliefslich der letzte Tropfen bei starkem Umschütteln bleibende Rotfärbung erzeugt. Den Säuregrad kann man selbstverständlich in irgend beliebiger Form bezeichnen, in seinem Äquivalente an Natron Na_2O, an Kalihydrat KOH, an Schwefelsäure H_2SO_4, oder wie immer man will. Durch zahlreiche Belege wird die Brauchbarkeit dieser Methode bestätigt. (Journ. prakt. Chem. **24.** 506—12. Dez. [Okt.] 1881. Leipzig.)

Kleine Mitteilungen.

Lötrohr mit kontinuierlichem Luftstrome, von ALBERT KOPPE in Berlin (Prinzenstrafse Nr. 80.). Vf. hat ein Lötrohr patentiert erhalten, welches an der Röhre eine Gummiblase hat, die zum Schutze gegen Bersten mit einer kugelförmigen zweiteiligen Kapsel umgeben ist. Infolge passender Anbringung von Ventilen bläht sich beim Blasen die Blase auf und erhält einen kontinuierlichen Windstrom, wenn man auch zeitweilig das Blasen unterbricht. Ein solches Lötrohr, welches beim Blasen an der Kapsel gehalten wird, kostet 8 oder 6 Mark, je nachdem dasselbe zerlegbar ist oder nicht. (B.- u. H.-Z. **40.** 327. 26. Aug. 1881.)

Über die Anwendung der magnet-elektrischen Maschinen in der Metallurgie, von H. MEIDINGER. Die magnet-elektrischen Maschinen haben nicht nur die moderne elektrische Beleuchtung hervorgerufen, sie haben auch eine Reihe anderer wichtiger Anwendungen gefunden. Von hervorragender Bedeutung, wenn auch äufserlich weniger in die Augen fallend, sind die Anwendungen, welche man von den magnet-elektrischen Maschinen in der Galvanoplastik und im Hüttenwesen, zum Niederschlagen der Metalle in bestimmten Formen und zur Reingewinnung der Metalle gemacht hat. Seitdem im Jahre 1872 GRAMME die erste dynamo-elektrische Maschine für CHRISTOFLE in Paris gebaut hat, gewannen dieselben rasch an Verbreitung, und gegenwärtig wird es kein gröfseres galvanoplastisches Etablissement geben, welches sich noch der Batterien zu den Fällungen bedient. Es wird dadurch in der massiven Galvanoplastik, welche geformte Kupfergegenstände herstellt, wohl auch allmählich der ursprüngliche Einzellenprozefs verdrängt werden, bei welchem das Bad selbst die Batterie bildet; nur im kleinen, wo die Anschaffung der Maschinen doch kostspielig ist, wird man das alte Verfahren beibehalten. Als Triebkraft der magnet-elektrischen Maschinen dient hier vielfach der OTTO'sche Gasmotor. Derselbe besitzt den grofsen Vorzug vor der Dampfmaschine, dafs er geringer Wartung bedarf und auch nachts ohne weitere Beaufsichtigung im Betrieb bleiben kann. Bei Anwendung einer Pferdestärke kann man in der Stunde niederschlagen mittels der GRAMME'schen Maschine nach FONTAINE 900 kg Silber oder 300 kg Kupfer, mittels der SIEMENS & HALSKE'schen Maschine 1200 kg Silber oder 400 kg Kupfer. Die Zahl der für galvanoplastische Zwecke bereits in Anwendung gekommenen magnet-elektrischen Maschinen läfst sich insgesamt, die neue und alte Welt zusammengenommen, nach Hunderten rechnen.

Eine interessante und zukunftsreiche Anwendung hat man von der auf Maschinenwege erzeugten Elektrizität im Hüttenwesen gemacht, um Metalllegierungen zu zerlegen und deren einzelne Bestandteile für sich zu gewinnen. Das Verfahren hat seine Anwendung bis jetzt vorzugsweise bei der Herstellung des Kupfers und in den Affinieranstalten zur Scheidung des Kupfers von Silber und Gold aus alten Münzen gefunden. Die Ausübung beruht im Prinzip darauf, dafs, wenn eine Legierung den positiven oder löslichen Pol, die sogenannte Anode, einer Zersetzungszelle bildet, in welcher die leitende Flüssigkeit eine verdünnte Mineralsäure oder die Lösung eines sauren Mineralsalzes mit gleichem oder positiverem Metall als das positivste der Legierung bildet, dafs dann von der Legierung blofs dieses positivste Metall durch den Strom aufgelöst wird, während die anderen Metalle als solche zurückbleiben; am anderen Pole hingegen wird nur das negativste Metall niedergeschlagen. Die Ströme dürfen eine gewisse Stärke allerdings nicht überschreiten, da das Gesetz dann nicht mehr genau zutrifft; es bleibt auch sonst noch mancherlei zu berücksichtigen, so das Verhältnis der Mengen der Bestandteile der Legierung, die man zerlegen will. Die Legierung einer Münze, welche aus Kupfer, Silber und Gold besteht, giebt als Anode in einem mit Schwefelsäure angesetzten Kupfervitriolbad nur ihr Kupfer in Lösung, Silber und Gold bleiben zurück; am negativen Pol scheidet sich Kupfer aus, auch dann allein solches, wenn etwa Zink oder Eisen, ebenso wie alkalische Metalle, in dem Bad gelöst sein sollten.

In der norddeutschen Affinerie in Hamburg wurde das galvanische Affinieren im Jahre 1876 in Deutschland zuerst eingeführt. Drei grofse, von GRAMME gelieferte dynamo-elektrische Maschinen, die eine 20pferdige Dampfmaschine zum Betrieb erheischen, werden zur Zerlegung verwendet; sie sollen per Stunde 1 Zentner Kupfer lösen und niederschlagen. Von der Fabrik wurden auf diese Weise 150 000 kg unserer alten Scheidemünze affiniert und daraus 20 kg Gold ge-

wonnen. Dem königl. Hüttenwerk zu Oker am Harz haben Siemens & Halske fünf große dynamo-elektrische Maschinen zur Reingewinnung des Kupfers geliefert, jede schlägt in 24 Stunden 5—6 Zentner Kupfer nieder. Mit der Trennung von Nickel und Kupfer hat sich Andre in Ehrenbreitstein beschäftigt.

Williams Siemens in London machte den elektrischen Strom in anderer Weise für metallurgische Zwecke nutzbar. Er zeigte, daſs sich dessen Wärme mit Leichtigkeit verwenden lasse, um Metalle zu schmelzen. Es gelang ihm, mittels einer dynamo-elektrischen Maschine, die 4,2 Pferdestärken verbraucht, in einer Viertelstunde ein Kilogramm Stahl zu schmelzen, nachdem vorher der Schmelztiegel in etwa derselben Zeit ins Weiſsglühen gebracht worden war (**80.** 776). Nach der Rechnung stellen sich die Betriebskosten billiger, als für das gewöhnliche Schmelzverfahren, und ungefähr so hoch wie bei Anwendung des Regenerativgasofens. Siemens hält es auch für möglich, die Erze mittels der Elektricität zu reduzieren, unter Anwendung von Wasserkraft als Motor der elektrischen Maschinen, z. B. der Ebbe und Flut, die an Englands Küsten so bedeutend ist.

Schon längst hat man Magnete angewendet, um aus Feilspänen das Eisen zu entfernen. Dr. Werner Siemens in Berlin baute eine Maschine, mittels deren es gelingt, auch eisenhaltige Erze von anderen zu trennen; dieselbe zeichnet sich durch Einfachheit und groſse Wirksamkeit aus und dürfte auch in der Müllerei, um das etwa in der Frucht enthaltene Eisen, das namentlich in Amerika, wo die Garben mit Draht gebunden werden, vielfach darin gefunden wird, zu entfernen. Auch zum Reinigen des in der Porzellanfabrikation verwendeten Kaolins von Eisenoxyd werden Apparate angewendet, deren anziehende Magnete durch magnet-elektrische Maschinen gebildet werden. (Pol. Not. **36.** 321—23. Okt.)

Zur Theorie der Mangan-Hochöfen, von A. Ledebur. Gegen Ende der zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts tauchte zuerst der auch in fremde Sprache unverändert übergegangene Ausdruck „Spiegeleisen" für jene bekannte Roheisenart auf, welche, obschon hier und da bereits im vorigen Jahrhunderte dargestellt, doch erst einen erhöhten Wert erhielt, nachdem der seit Einführung der Eisenbahnen mächtig gesteigerte Bedarf an schmiedbarem Eisen zu einer raschen Ausbreitung des noch jungen Puddelofenprozesses Veranlassung gegeben und insbesondere, nachdem man auch Stahl und Feinkorneisen im Puddelofen darstellen gelernt und die Wichtigkeit eines Spiegeleisenzusatzes hierbei erkannt hatte.

So lange man das Spiegeleisen bei Holzkohlen mit ziemlich kieselsäurereicher Schlacke erblies — man nahm vielfach sogar an, daſs Holzkohle der allein dazu brauchbare Brennstoff sei — enthielt dasselbe kaum mehr Mangan als höchstens 10 p. c.; als man aber später zum Koksbetrieb überging und dadurch gezwungen wurde, basischere Schlacken zu bilden, ermöglichten diese, sowie die bei Koks erreichbare höhere Temperatur im Schmelzraume auch eine stärkere Reduktion von Mangan, und man gewann Spiegeleisen mit einem Mangangehalte bis zu 20 p. c. Mit dem Mangangehalte des Spiegeleisens aber wuchsen die Herstellungskosten desselben in beträchtlichem Maſse, und so lange dasselbe seine hauptsächlichste Verwendung für den Puddelprozeſs fand, lag deshalb keine dringende Veranlassung vor, eine fernere Anreicherung des Mangangehaltes anzustreben.

Anders gestalteten sich die Verhältnisse, als seit Einführung der Fluſseisendarstellung in der Bessemerbirne und dem Martinofen sich der Zusatz eines manganhaltigen Roheisens nach beendigter Entkohlung nothwendig machte, um das im Eisenbade gelöste Eisenoxydul zu zerstören. Da für diesen Zweck ein um so reichlicherer Zusatz erforderlich ist, je geringer der Mangangehalt desselben ist, mit dem gröſseren Zusatze aber auch die gröſsere Kohlenstoffmenge dem Fluſseisen zugeführt wird, so stellte sich bald die Notwendigkeit heraus, bei Darstellung kohlenstoffärmeren Fluſseisens manganreichere Eisenmanganlegierungen als bisher anzuwenden. Bekanntlich stellte man dieselben anfänglich im Tiegel dar, gelangte aber unter dem Drucke der geschäftslosen Zeit seit 1873 alsbald dahin, auch im Hochofen Eisenmangane mit einem Mangangehalte von mehr als 50, ja mehr als 80 p. c., also wirkliches Rohmangan statt Roheisen zu erzeugen.

Die allgemeinen Bedingungen, welche für die Gewinnung dieser manganreichen Legierungen erfüllt werden müssen, sind bekannt: stark basische Schlacke, hohe Temperatur im Schmelzraume, reichlicher Brennstoffsatz und natürlicher Weise entsprechender Mangangehalt der Beschickung, in welcher, da stets ein Teil des Mangans verschlackt wird, das Verhältnis zwischen Mangan und Eisen noch erheblich gröſser sein muſs, als im darzustellenden Rohmangan.

Aber schon die äuſserliche Betrachtung eines im Betriebe befindlichen Mangan-Hochofens überzeugt uns, daſs die Vorgänge im Innern desselben sich von denen wesentlich unterscheiden, welche den Eisenhochofenprozeſs bilden. Nicht nur im unteren Teile des Hochofens herrscht eine höhere Temperatur, auch im oberen Schachte sind die Wände stark, mitunter bis zum Glühen erhitzt, und aus der Gicht lodert als charakteristisches Merkmal der Mangan-Hochöfen eine mächtige Flamme empor, eine Menge ungenutzter Wärme mit sich führend.

Es sind vornehmlich zwei Ursachen, auf denen jene Eigentümlichkeiten des Mangan-Hochofenprozesses beruhen.

Erstens die Schwerreduzierbarkeit und Schwerschmelzbarkeit des Mangans. Es sei hier eine

kurze Erläuterung der vielfach benutzten Bezeichnungen „schwer oder leicht reduzierbar“ gestattet.

Will man eine bestimmte Grenzlinie zwischen den beiden Begriffen ziehen, so kann sie nach Erachten des Vf's. nur durch das Verhalten der verschiedenen zu reduzierenden Körper gegenüber der Kohle einerseits, wie dem Kohlenoxyd andererseits bestimmt werden; und man würde in diesem Falle als schwer reduzierbar nur diejenigen Metalle zu bezeichnen haben, deren Oxyde durch Kohlenoxyd nicht zerlegt werden, während Kohle in hoher Temperatur auf einige derselben noch reduzierend einwirkt. Denn die Eigenschaft der Kohle, dafs ihre Affinität zum Sauerstoffe, d. h. ihr Bestreben, Kohlenoxyd zu bilden, mit der Temperatur bis zu einer in unseren Öfen nicht erreichten Grenze derselben stetig zunimmt, erhebt sie eben zu einem so wertvollen Reduktionsmittel für schwer reduzierbare Metalloxyde. Wenn Kalium- oder Natriumcarbonat, Manganoxydul oder andere Metalloxyde, welche in niedrigerer Temperatur nicht durch Kohle oder Kohlenoxyd zerlegbar sind, bei gesteigerter Temperatur dennoch durch Kohle reduziert werden, so beruht dieser Vorgang doch offenbar auf der Thatsache: die Affinität des Kohlenstoffes zum Sauerstoffe war in dieser hohen Temperatur in einem solchen Grade gesteigert, dafs ersterer im Vergleiche mit jenen Körpern als der leichter oxydierbare Stoff erscheint und ihnen den Sauerstoff entzieht.

Dafs dieser Sauerstoffaustausch durch die bei manchen Metallen in hoher Temperatur eintretende Abnahme ihrer Affinität zum Sauerstoff unterstützt werden kann, unterliegt wohl keinem Zweifel. Zwar zeigt auch das Kohlenoxyd, dessen reduzierende Einwirkung auf viele Metalloxyde, z. B. Eisenoxyde, schon in niedrigerer Temperatur als diejenige des Kohlenstoffes, beginnt, anfänglich eine mit dem Steigen der Temperatur Schritt haltende Zunahme seiner Affinität zum Sauerstoffe, d. h. seiner reduzierenden Kraft; aber die Grenze, wo mit weiterer Temperatursteigerung jene Affintät nicht mehr zu-, sondern sogar abnimmt, tritt weit früher ein, als beim Kohlenstoffe. Die Begründung dieser Thatsache findet man leicht in dem Verhalten der aus der Verbrennung des Kohlenoxydes entstehenden Kohlensäure. Dieselbe wirkt um so stärker oxydierend auf vorhandene Metalle, je leichter oxydierbar (d. i. schwerer reduzierbar) dieselben sind und je höher die Temperatur ist; und in denjenigen Temperaturen, wo der Kohlenstoff gerade seine stärkste Affinität zum Sauerstoffe offenbart, hört die Kohlensäure schon auf zu bestehen, sie wird dissoziiert. (Forts. folgt.)

Inhalt: Alexejeff, Modifikation des Mendelejeff'schen Pyknometers 225. — Arnold, C., Harnstoffbestimmungen nach Quinquaud 235. — Böckmann, Fr., Best. des Schwefels in Pyriten 232. — Brauner, B., Chemie der Ceritmetalle 229. — Brühl, J. W., Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther 225; Molekularrefraktion der Methakryl- und Crotonsäure 225. — Carnelly, Einw. von Hitze auf Quecksilberchlorid 229. — Classen, A., und O. Bauer, Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen 233. — Collier, P., Zuckerbest. mit übermangans. Kali 234. — Cross, C. F., und E. J. Bevan, App. zur Best. der Schmelzpunkte 227. — Flawitzky, F., Molekulares Drehungsvermögen der Terpene 225; Verhältnisse der Rotationsgröfse der Polarisationsebene 225. — Foerster, K., Jorissen'sche Reaktion auf Fuselöl 234. — Giacosa, P., Volumetr. Best. des Phenols 235. — Gibbs, W., Osmyl-Ditetramin 229; Phosphomolybdate 231. — Gladstone, J. H., u. A. Tribe, Akkumulatoren 226. — Grunmach, L., u. Pernet, Vergleichung v. Quecksilber- mit Luftthermometern 226. — Kalischer, S., Einflufs der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks 229. — Klein, D., Kolloidale Wolframsäure 231. — Kayser, R., Untersuchung von Most und Wein 234. — Koppe, A., Lötrohr 238. — Krätzer, H., Reagenzpapier 231. — Krüss, H., Quantitative Spektralanalyse 231. — Ledebur, A., Mangan-Hochöfen 239. — Meidinger, H., Anwendung der magnet-elektrischen Maschinen in der Metallurgie 238. — Moissan, H., Kaliumchromcyanür 229. — v. Obermayer, A., Diffusion von Gasen 225. — Ogier, J., Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorides 227; Oxychlorid des Schwefels 228. — Parmentier, F., Silicomolybdänsäure 230. — Pellet, Best. der Alkalität und des Säuregrades in gefärbten Flüssigkeiten 231. — Pellet, H., Best. des Gesamtstickstoffes in Düngemitteln 231. — Ritthausen, H., Verh. des chromsauren Bleies bei Verbrennungen und zu Sauerstoff 231. — Schäppi, H., Best. kleiner Mengen Arsen im Schwefel 232. — Schneider, Prüfungsmethoden des Jodkaliums 233. — Schröder, M., Thallium als Indikator 231. — Schulze, E., Best. des Ammoniaks in Pflanzenextrakten 234. — Schwanert, H., Grofse Krystalle von Ammonmagnesiumphosphat in altem Harn 229 — Skalweit, J., Einw. von Äther und Alkohol auf Tabak und die Extrakte daraus 234. — Stohmann, F., Best. der freien Säuren in Fetten 237. — Stolba, Fr., Graphitbad 227. — Stutzer, Quant. Best. der Proteïnstoffe 236. — Teuber, E., Eschka'sche Quecksilberprobe 233. — Traube, M., Aktivierung des Sauerstoffes 227. — Ulbricht, R., Most- und Weinanalyse 236. — Ulex, G., Best. der Verunreinigungen in Rapskuchen 234. — Veley, V. H., Manganoxyde und deren Hydrate 229. — Wunderlich, F., Trennung des Quarzes von Silicatkieselsäure 233.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 16. Chemisches Central-Blatt. 19. April 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

D. Monnier und **G. Vogt**, Über die *künstliche Darstellung der organischen Elementarformen*. Die geformten Elemente der Organismen, wie Zellen, Kanäle, Röhren mit Zwischenwänden, mit Kern, etc. können auf künstlichem Wege dargestellt werden, wenn man zwei Salze aufeinander einwirken läſst, welche durch Wechselzersetzung zwei oder ein unlösliches Salz geben. Das eine dieser Salze wird in der Flüssigkeit gelöst, während das andere fest bleibt. Da sich solche Formen ebensogut in einer Flüssigkeit organischer oder halborganischer Natur (Zuckerkalk) als in einer durchaus anorganischen Lösung (Wasserglas) bilden, so kann von vornherein nicht mehr die Rede von bestimmten Formen sein, welche einerseits die anorganischen und andererseits die organischen Körper charakterisieren. Die Bildung der pseudoorganischen Formelemente hängt von der Natur der Konzentration und der Zähigkeit der Lösungen ab, innerhalb deren sie entstehen. Gewisse zähe Flüssigkeiten (arabisches Gummi, Chlorzink) eignen sich nicht dazu. Die Gestalt der pseudoorganischen Elemente ist für die krystallisierten Salze ebenso konstant wie die Krystallformen der Mineralien. Diese charakteristische Gestalt erhält sich so gut, daſs sie selbst zur Erkennung ganz kleiner Quantitäten der betreffenden Substanzen in Gemengen benutzt werden kann. Man kann sie z. B. zur Unterscheidung von alkalischen Carbonaten, Sesquicarbonaten und Dicarbonaten als ein analytisches Hilfsmittel von ebenso groſser Empfindlichkeit benutzen wie die Spektralanalyse. Die Gestalt der pseudoorganischen Elemente hängt hauptsächlich von der Säure ab, welche in die Zusammensetzung des festen Salzes eintritt. Die Sulfate und Phosphate bilden in gewissen Fällen Röhren, während die Carbonate Zellen hervorbringen. Mit Ausnahme einiger Salze, wie z. B. der Sulfate des Kupfers, Kadmiums, Zinks und Nickels, werden die pseudoorganischen Formelemente nur durch Einwirkung solcher Substanzen erzeugt, welche sich auch in den Organismen bilden. So bildet z. B. der Zuckerkalk leicht organische Formen, während der Zuckerstrontian und Zuckerbaryt deren nicht erzeugt. Diese künstlichen pseudoorganischen Elemente sind von wahren Membranen umgeben, welche in hohem Grade dialysierend wirken und nur Flüssigkeiten hindurch lassen. Sie besitzen einen heterogenen Inhalt und erzeugen in ihrem Innern Granulationen, welche in bestimmter Weise angeordnet sind. Sie sind also in bezug auf ihre Konstitution und ihre Form absolut mit den Elementen zu vergleichen, aus denen die Organismen zusammengesetzt sind. Es ist wahrscheinlich, daſs die unorganischen Elemente, welche in dem organischen Protoplasma enthalten sind, eine gewisse Rolle in der Konstitution der organischen Formelemente spielen, in bezug auf die Form, welche die letzteren annehmen. (C. r. **94.** 45–46. [2.*] Jan.)

Ad. Würtz, Über die *Wirkungsweise der löslichen Fermente*. Vor einiger Zeit hat Vf. einen Versuch mitgeteilt, durch welchen gezeigt wurde, daſs das Papaïn, das lösliche Ferment von Carica Papaya, sich im unlöslichen Zustand mit dem Fibrin verbinden kann; ein solches modifiziertes Fibrin wurde sodann bei 40° in reinem Wasser digeriert. Seitdem hat Vf. den Versuch mit gleichem Erfolge wiederholt, indem er Pepsin anwendete. Gutes

käufliches Pepsin wurde zwei Stunden lang mit 10 g fein verteiltem Fibrin digeriert, dann mit einer grofsen Menge Wasser gewaschen und 100 ccm einer wässerigen Salzsäure zugesetzt, welche 4 p. m. HCl enthielt. Das Ganze blieb bei 38° stehen, wonach sich das Fibrin, mit Ausnahme eines ganz geringen Rückstandes, gelöst hatte; auf Zusatz des gleichen Volums Alkohol zu der Lösung gab letztere nach dem Filtrieren eine Peptonlösung, welche nicht durch Salpetersäure fällbar war. Die gleiche Menge Fibrin verhielt sich genau in derselben Weise, wenn man sie mit einer kleinen Quantität Pepsin digerierte, ohne vorhergehende Waschung; ebenso löste sich das Pepsin auf, wenn es zwei Tage lang mit 100 ccm der rohen Salzsäure bei 38° digeriert wurde. Wenn man die dargestellte Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol versetzte und filtrierte, so erhielt man eine Flüssigkeit, in welcher Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag erzeugte. Bei den ersten Versuchen hatte sich das Fibrin also in Pepton, und beim dritten in Syntonin umgewandelt.

Der Vf. hat diesen Versuch auch auf das unlösliche Caseïn ausgedehnt; das Resultat war aber nicht so glatt infolge der Schwierigkeiten, denen man beim Auswaschen des, durch eine Säure gefällten Kaseïns begegnet. Letzteres ist schwach sauer und löst sich nach langem Waschen mit reinem Wasser auf. Das Caseïn wurde in der Weise bereitet dafs man frische Milch mit einer kleinen Menge Natron versetzte, zu wiederholten Malen mit Äther schüttelte, filtrierte und die wässerige Lösung mit schwacher Salzsäure fällte. Damit wurden nun die folgenden Versuche ausgeführt.

1. 20 g Caseïn wurden mit Papaïn durchdrängt und nach einstündigem Stehen lange Zeit hindurch mit Eiswasser gewaschen. Nach achtzehnmaligem Erneuern des Wassers auf dem Filter digerierte man den Rückstand 36 Stunden mit reinem Wasser: es blieb ein Rückstand von Dyspepton, und die filtrierte Lösung gab nach dem Abdampfen 1 g Caseïnpepton, welches in Wasser sehr leicht löslich, und durch Salpetersäure nicht fällbar war.

2. 20 g desselben Caseïns wurden ebenso mit Pepsin behandelt und mit denselben Vorsichtsmafsregeln ausgewaschen; der Rückstand, mit 50 ccm reinem Wasser digeriert, gab 0,428 g trockenes Dyspepton und 0,303 g Caseïnpepton.

3. 5 g desselben Caseïns, mit Pepsin in Digestion gelassen, gaben einen Rückstand von 0,168 g Dyspepton und 0,732 g Caseïnpepton; letzteres blieb nach dem Abdampfen als ein gummiartiger Firnis zurück, welcher in Wasser vollständig löslich war und aus dieser Lösung durch Salpetersäure nicht gefällt wurde.

4. 20 g desselben Caseïns wurden drei Tage lang mit reinem Wasser auf 37° erhitzt, und gaben eine milchige Flüssigkeit, welche trübe durch das Filter ging; das Filtrat wurde durch Salpetersäure reichlich gefällt.

5. 15 g feuchtes Caseïn wurden mit Pepsin eine Stunde lang auf 40° erhitzt und darauf lange Zeit ausgewaschen, wodurch sich die Menge bis auf 3 g reduzierte. Dieser Rückstand wurde 48 Stunden lang mit reinem Wasser digeriert und gab 0,730 g trockenes Dyspepton und 0,470 g Caseïnpepton, welches sehr löslich in Wasser war und aus der Lösung weder durch Salpetersäure, noch durch Silbernitrat gefällt wurde.

6. 10 g desselben Caseïns, mit reinem Wasser bei 40° digeriert, lieferten 2 g eines unlöslichen trockenen Rückstandes und durch Abdampfen der Lösung 0,120 g eines löslichen, durch Salpetersäure und Silbernitrat fällbaren Rückstandes. Da diese Versuche mit Papaïn und auch mit Pepsin wegen der grofsen Mengen Substanz, welche während des Auswaschens verschwanden, keine entscheidenden Resultate ergaben, so hat der Vf. versucht, ein mehr kohärentes und leichter auswaschbares Caseïn zu erhalten, indem er das in der beschriebenen Weise dargestellte Caseïn einige Minuten lang mit einer verdünnten Lösung von Magnesiumsulfat kochte, dann filtrierte und auswusch.

7. 30 g dieses Caseïns, drei Stunden lang mit einer Lösung von 1 g Papaïn in Berührung gelassen, verminderten sich durch Digestion genau auf die Hälfte. Nachdem dieser Rückstand von 15 g lange Zeit mit reinem Wasser ausgewaschen und dann 40 Stunden lang mit 150 ccm reinem Wasser digeriert waren, blieb ein unlöslicher Rückstand von 2,92 g (trocken). Die gelbliche, durch Salpetersäure nicht fällbare Lösung hinterliefs nach dem Abdampfen 1,02 g trockenes, in Wasser vollkommen lösliches Pepton.

8. 30 g desselben Caseïns reduzierten sich nach dreistündiger Behandlung mit Pepsin auf 20 g, welche nach lange fortgesetztem Waschen und darauf folgender vierzigstündiger Digestion mit 150 ccm reinem Wasser bei 40° einen unlöslichen Rückstand von 3,79 g hinterliefsen und eine Lösung gaben, welche durch Salpetersäure nicht gefällt wurde und nach dem Abdampfen 1,95 g eines in Wasser völlig löslichen Peptons zurückliefs.

9. 30 g desselben Caseïns, 40 Stunden lang mit 150 ccm reinem Wasser bei 40° digeriert, gaben einen Rückstand von 8,32 g und eine durch Salpetersäure fällbare Lösung, welche nach dem Abdampfen einen Rückstand von 0,61 g gab.

Diese Versuche beweisen, dafs die beiden löslichen Fermente, Pepsin und Papaïn, indem sie sich in unlöslichem Zustande mit gewissen Eiweifskörpern verbinden, diese

letzteren in der Weise modifizieren, dafs sie sich bei 40° durch Behandlung mit Wasser hydratisieren können und in wirkliches Pepton übergehen. (C. r. **93.** 1104—6. [26.*] Dez. 1881.)

N. P. Wassilieff, Über die *Wirkung des Kalomels auf Gärungsprozesse und das Leben von Mikroorganismen.* Das Kalomel vermag die Entwickelung niedriger Organismen in den Nährflüssigkeiten zu hindern und die Lebensthätigkeit der schon entwickelten Bakterien und Mikrococcen aufzuheben, d. h. es wirkt antiseptisch und aseptisch; dabei mufs aber die Frage, ob es hierbei als solches wirkt oder dadurch, dafs es in andere Verbindungen eingeht, z. B. zu Sublimat wird, offen bleiben. Die Resultate der Versuche führen noch zu dem Schlufs, dafs der Unterschied in der Einwirkung des Kalomels auf die Verdauung einerseits, und die Fäulnis- und Gärungsprozesse andererseits, auf dem verschiedenen Verhalten desselben den ungeformten und organisierten Fermenten gegenüber beruht. Während nämlich das Kalomel die ersteren in ihrer Thätigkeit nicht stört, tötet es die letzteren und hebt dadurch die Möglichkeit der Entstehung solcher Prozesse auf, die mit der Lebensthätigkeit der organisierten Fermente auf das engste verknüpft sind. (Z. physiol. Chem. **6.** 112—134. Jan.)

H. A. Landwehr, Untersuchungen über das *Mucin von Helix pomatia und ein neues Kohlenhydrat (Achrooglykogen) in der Weinbergschnecke.* Das Mucin wurde durch wiederholtes Auspressen mit Wasser und Fällen der Lösung mit Essigsäure bereitet und mit Schwefelsäure gekocht. Mit Schwefelsäure erlangt es schon vor dem Sieden die Fähigkeit, das Kupferoxyd zu reduzieren. Es geht dabei in Traubenzucker über. Das Glykogen der Weinbergschnecke, von dem Vf. Achrooglykogen genannt, löst Kupferoxyd mit blauer Farbe und reduziert es beim Kochen nicht. Bleizucker trübt eine reine Lösung dieser Substanz nicht; basisches Bleiacetat und Ammoniak fällen sie aus. Durch Kalkwasser wird sie nicht gefällt. Kochen mit Säuren, sowie Speichel und Diastase führen das Achrooglykogen bald in Traubenzucker über. (Z. physiol. Chem. **6.** 74—77. Nov. [9. Sept.] 1881.)

E. Fremy und **Urbain**, Untersuchungen über das *Pflanzengewebe.* II. Teil. Über die *Vasculose* (s. S. 72). Diese Substanz, welche Fremy bereits im Jahre 1859 mit dem obigen Namen belegt hat, ist im ganzen Pflanzenorganismus verteilt; sie läfst sich aus fast allen Geweben ausziehen und begleitet die Cellulosesubstanz in allen Zellen und Gefäfsen; sie ist es, welche in dem Parenchym des Markes und des Holzgewebes die Zellen untereinander vereinigt, und welche auch den Rindenfasern associirt ist; sie zeigt sich endlich auf der Oberfläche der Wurzeln und der Früchte häufig in der Form einer kontinuierlichen, durchscheinenden, hornartigen Membran. Man kann im allgemeinen sagen, dafs die Vasculose sich besonders in denjenigen Pflanzenteilen in grofser Menge findet, welche durch grofsen Widerstand und Dauerhaftigkeit ausgezeichnet sind; so existiert sie in gröfserer Menge in den harten Hölzern, als in weichen; das Pappelholz enthält nur 18 p. c., während man im Buchsbaumholz 36 und im Ebenholz 40 p. c. findet; in den harten Konkretionen der Birnen, in den Kernschalen der Steinfrüchte, der Wallnufs und der Kokosnufs fanden die Vff. sogar mehr als 60 p. c. Die Härte der Holzgewebe wurde bis jetzt der Gegenwart von Substanzen zugeschrieben, deren Natur wenig bekannt ist, und die man inkrustierende Materie nennt. Aus den Untersuchungen der Vff. geht indes hervor, dafs diese Eigenschaft hauptsächlich der Gegenwart von Vasculose zuzuschreiben ist, welche jedenfalls eine der interessantesten Substanzen der organischen Chemie genannt werden mufs.

Die Vasculose läfst sich leicht aus den verschiedenen Geweben extrahieren; um sie aber in reinem Zustande zu erhalten, haben sich die Vff. hauptsächlich des Hollundermarkes bedient. Dasselbe wird zuerst durch die verschiedenen neutralen Lösungsmittel und durch Alkalien erschöpft, dann mit verdünnter Salzsäure gekocht, um die Paracellulose in Cellulose umzuwandeln, hierauf mit Kupferoxydammoniak behandelt und dieses Verfahren acht- bis zehnmal wiederholt, bis die Substanz nichts mehr an die letztgenannte abgiebt. Die auf diese Weise erhaltene Vasculose ist immer noch etwas gelblich gefärbt, sie zeigt unter dem Mikroskop das Aussehen des ursprünglichen Gewebes, und man könnte demnach fast glauben, dafs dieses Gewebe, obgleich es mehr als 50 p. c. Cellulosekörper abgegeben hat, durch die Einwirkung der verschiedenen Reagenzien keine Veränderung erlitten hat. Die Vasculose ist unlöslich in allen neutralen Lösungsmitteln; sie läfst sich mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure unverändert kochen; sie widersteht der Einwirkung des Schwefelsäuretrihydrates, wird durch siedende Alkalilösungen nicht angegriffen und erleidet selbst durch konzentrierte Schwefelsäure nur eine langsame Veränderung, wobei sie sich unter Abgabe von Wasser färbt. Rasch dagegen wird die Vasculose durch alle oxydierenden Agenzien, wie Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Chlor, Hypochloride, Brom etc., angegriffen. Hierdurch verwandelt sie sich in eine Reihe harziger Säuren. Diejenigen, welche sich zuerst bilden, sind in Alkohol nicht merklich löslich; die zuletzt entstandenen dagegen lösen sich in Alkohol und selbt in Äther. Sie enthalten im allgemeinen weniger Wasserstoff und mehr Sauerstoff als die

Vasculose. Der atmosphärische Sauerstoff scheint nach längerer Zeit auf die Vasculose einzuwirken und sie allmählich in harzige Säuren zu verwandeln, welche in Alkalien löslich sind. Hierdurch erklärt sich auch die Veränderung gewisser Hölzer durch den Einfluſs der Luft. Die Untersuchung des sogen. Faulholzes zeigt eine beträchtliche Verminderung der Vasculose. Die durch Salpetersäure erhaltenen Produkte erinnern an die Nitrocellulose.

Die Veränderungen, welche die Vasculose durch Alkalien erleidet, wurden von den Vff. eingehend studiert. Es wurde gesagt, daſs diese Substanz selbst durch Kochen mit konzentrierten Alkalilösungen nicht angegriffen wird; sie löst sich indes schnell, wenn man sie damit unter Druck auf 130° erhitzt. Hierbei bilden sich gerade so wie durch den Einfluſs oxydierender Substanzen verschiedene Säuren, welche zuerst in Alkohol unlöslich sind, bei verlängerter Einwirkung aber darin, sowie in Äther löslich werden. Vergleicht man die Zusammensetzung einiger dieser Säuren mit der der Vasculose, so läſst sich konstatieren, daſs bei der ersten Einwirkung der Alkalien die Vasculose durch einfache Deshydratation in eine harzige Säure übergeht; hierauf wird die Reaktion verwickelter: Baryt und Kalk wirken ebenso wie die eigentlichen Alkalien. Dieser Vorgang spielt bei der Fabrikation des Papieres aus Holz und Stroh eine wichtige Rolle. Erhitzt man die Vasculose mit schmelzendem Kalihydrat, so verwandelt sie sich auch ohne Druck in Ulminsäure. Beim Schmelzen des Holzes mit Alkalien ist es nur die Vasculose, welche die verschiedenen Ulminkörper giebt. Die Cellulose dagegen geht dabei nur in Essigsäure und Oxalsäure über.

Über die Entstehung des Holzgeistes bei der trockenen Destillation des Holzes Aufschluſs zu erhalten, haben die Vff. verschiedene Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, daſs der Methylalkohol seine Entstehung vorzüglich der Vasculose verdankt. Durch Destillation der Vasculose bei 100° erhielten die Vff. eine hinreichende Menge Holzgeist, um daraus mittels Oxalsäure krystallisiertes Methylenoxalat herzustellen. Es ist ferner die Vasculose, welche bei der Destillation des Holzes den gröſsten Teil der Essigsäure bildet. Diese Thatsachen bestätigen sich auch bei der industriellen Darstellung des Holzessigs und Holzgeistes, indem hierbei die schwereren Hölzer beide Produkte in reichlicherer Menge geben.

Die Vff. teilen im Anschluſs hieran eine Reihe von Analysen mit, aus denen sich für die Vasculose die Formel $C_{36}H_{20}O_{16}$ ergiebt. Die durch Schwefelsäure dehydratisierte Vasculose entspricht der Formel $C_{36}H_{18}O_{16}$, und für die Oxydationsprodukte der Substanz wurden folgende Formeln gefunden: Säure, in Alkohol unlöslich, $C_{36}H_{16}O_{20}$, Säure, in Alkohol löslich, $C_{36}H_{14}O_{22}$. Für die Einwirkungsprodukte der Kalilauge fand man: Säure, in Alkohol und Äther unlöslich, $C_{36}H_{18}O_{14}$, Säure, in Alkohol löslich, $C_{36}H_{16}O_{12}$, Säure, in Äther löslich, $C_{36}H_{10}O_{12}$.

Die Vasculose bietet besonders in Rücksicht auf die Verwertung der vegetabilischen Fasern ein Interesse dar. Die Vff. haben festgestellt, daſs eine groſse Zahl von Fasern, z. B. Flachs, Lein, Ramie etc., mit einer Schicht Vasculose bedeckt sind, deren veränderliche Dicke von Einfluſs ist auf das Rösten, Bleichen und ebenso auf das Verhalten der Fasern zu Farbstoffen. Entfernt man die Vasculose durch Anwendung passender Reagenzien, so wird dadurch die Festigkeit der Fasern nicht beeinträchtigt. Dieselben erlangen aber neue Eigenschaften, worüber die Vff. in einer ausführlichen Arbeit zu berichten gedenken. (C. r. **94**. 108—112. [16.*] Jan.)

A. Ladureau, Über die *Phosphorsäure in den Ackererden des nördlichen Frankreich.* (C. r. **94**. 136—37. [16.*] Jan.)

W. Klinkenberg, Über den *Gehalt verschiedener Futtermittel an Stickstoff in Form von Amiden, Eiweiſs und Nucleïn.* (Ztschr. phys. Chem. **6**. 155—65. 20. Jan. [28. Dez. 1881.)

G. Hüfner, *Untersuchung zur physikalischen Chemie des Blutes.* Über den Sauerstoffdruck, unter welchem bei einer Temperatur von 35° das Oxyhämoglobin des Hundes anfängt, seinen Sauerstoff nach auſsen abzugeben. (Ztschr. phys. Chem. **6**. 94—111. Ende Nov. 1881.)

F. Hoppe-Seyler, Über das *Methämoglobin.* (Ztschr. phys. Chem. **6**. 166—74. 20. Jan.)

Ed. Neusser, *Beitrag zur Lehre von den Harnfarbstoffen.* Vf. hat bei einem auf der Klinik von Bamberger mit Pleuritis behafteten und bei einem auf der Abteilung des Prof. Drasche an Tuberkulose, Fettherz und chronischem Morbus Brightii leidenden Patienten das Auftreten eines Harnes beobachtet, der sich sowohl durch seine blutrote Farbe, als auch dadurch charakterisierte, daſs er bei der spektroskopischen Untersuchung ein mit dem Oxyhämoglobinspektrum vollkommen identisches Absorptionsspektrum darbot und doch weder Blut noch Oxyhämoglobin enthielt.

Das absolute Fehlen von Eiweiſs im Harne in einem Falle, die negative Terpentin-Guajak- und Heller'sche Kaliprobe, die Unmöglichkeit, durch Schwefelammonium das

Reduktionsspektrum des Hämoglobins zu erzeugen, die Unveränderlichkeit des Harnfarbstoffes bei Einwirkung von Säuren und Alkalien, Fällbarkeit durch Bleiessig und Kalkmilch, die Löslichkeit desselben in angesäuertem Alkohol, und schliefslich die Nichtdarstellbarkeit der TEICHMANN'schen Häminkrystalle aus demselben lieferten den genügenden Beweis, dafs der im Harne gefundene Farbstoff kein Oxyhämoglobin war. Auch waren fremde, von aufsen mit Medikamenten oder mit der Nahrung eingeführte urophane Pflanzenfarbstoffe ausgeschlossen.

Die vollkommene Identität des Absorptionsspektrums des Hämatoporphyrins in saurer Lösung mit dem Spektrum unseres Harnfarbstoffes in stark sauren Lösungen, welches beim Abstumpfen der stark sauren Reaktion sich gegen das violette Ende verschob und die Lage der Oxyhämoglobinstreifen einnahm; die sehr grofse Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums einer alkalischen alkoholischen Farbstofflösung mit dem Spektrum des Hämatoporphyrins in alkalischer Lösung, die Leichtigkeit, mit welcher der fragliche Körper bei Einwirkung stark reduzierender Substanzen, wie Zink, Zinn und Salzsäure, Natriumamalgam sich zersetzte, wobei höchst wahrscheinlich Hydrobilirubin entstand und schliefslich der Umstand, dafs der veraschte alkoholische Rückstand des Farbstoffes erst mit den empfindlichsten Reagenzien kaum merkbare Eisenreaktionen zeigte, wodurch, wie dies ein Kontrollversuch mit einer Blutlösung von derselben Tinktion ergab, alle eisenhaltigen Blutfarbstoffe ausgeschlossen waren, sprechen dafür, dafs der im Harne gefundene Farbstoff entweder selbst Hämatoporphyrin oder eine dem Hämatoporphyrin sehr nahe stehende und in die Reduktionsreihe der Hämatinderivate gehörende Verbindung ist, der unter gewissen noch nicht genau studierten Bedingungen die Eigenschaft zukommt, in schwach sauren oder neutralen und entsprechend verdünnten Lösungen ein mit dem Oxyhämoglobinspektrum vollkommen identisches Absorptionsspektrum darzubieten.

Beide Fälle weisen darauf hin, dafs nicht jede blutrote, wenn auch eiweifshaltige Flüssigkeit des Tierkörpers, die das Spektrum des Oxyhämoglobins zeigt, letzteres auch enthalten mufs; beide Fälle sind, abgesehen vom pathologisch-chemischen Interesse auch für den Arzt insofern nicht unwichtig, als das Vorkommen ähnlicher Harne zu diagnostischen Irrtümern Veranlassung geben kann, wenn allerdings nur bei einer oberflächlichen Untersuchung, eine Hämoglobinurie dort diagnostiziert wird, wo sie nicht existiert. (Wien. Anz. 1881. 265—67. [9.*] Dez. Wien, Ludwig's Labor.)

J. Reinke, *Über die reduzierenden Eigenschaften lebender Zellen.* (Ber. Chem. Ges. 15. 107—109. 13. Febr. [31. Dez. 1881.])

Eugen Parcus, Über einige *neue Gehirnstoffe.* Vf. giebt zuerst einen historischen Überblick über die seit Fourcroy (1792) ausgeführten Arbeiten über das Gehirn und teilt dann die Resultate einer Voruntersuchung behufs Darstellung des Cerebrins mit, aus denen sich ergeben hat, dafs das Cerebrin beim Umkrystallisieren in der Mutterlauge eine Substanz zurückläfst, welche die Eigenschaft besitzt, sich aus konzentrierten heifsen Lösungen beim Erkalten als Gallerte auszuscheiden.

Gröfsere Mengen Cerebrin (aus 90 g Ochsengehirnen) wurden dann in folgender Weise dargestellt. Das von Membranen und Blut befreite Ochsengehirn wurde mehrfach mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann durch einen leinenen Sack geprefst und mit konzentriertem Barytwasser unter Umschütteln zum einmaligen Aufkochen erhitzt. Hierauf liefs man das Ganze einige Zeit stehen, bis sich das Koagulum zu Boden gesetzt hatte. War die überstehende Lösung klar, so konnte die Operation als beendet angesehen werden; war sie dagegen trübe, so mufste nach Zusatz von einer weiteren Menge Barythydrat noch einmal aufgekocht werden. Dann wurde filtriert, der Niederschlag mit heifsem, fast kochendem Wasser ausgewaschen, alsdann getrocknet und im Kolben mit absolutem Alkohol am Rückflufskühler unter fortwährendem Umschütteln erhitzt, heifs filtriert und der Rückstand in derselben Weise noch vier- bis fünfmal extrahiert. Der erste Auszug schäumte gewöhnlich sehr stark, schied aber beim Erkalten wenig aus. Erst aus den folgenden Auszügen fiel das Cerebrin beim Erkalten reichlicher nieder, aber noch mit Cholesterin verunreinigt. Um die Hauptmenge dieser letzteren Substanz zu entfernen, wurde das Cerebrin einmal mit grofsen Mengen kalten Äthers, sodann aber in DRECHSEL's Extraktionsapparat mit heifsem Äther erschöpft, nachdem man sich vorher überzeugt hatte, dafs auf diese Weise nur verhältnismäfsig geringe Mengen von Cerebrin gelöst werden. Das rohe Cerebrin, welches eine klebrige Beschaffenheit besessen hatte, wurde nach mehrtägigem Behandeln mit heifsem Äther staubtrocken und pulverisierbar. Die ersten ätherischen Auszüge lieferten sehr ansehnliche Mengen von Cholesterin; die späteren waren cholesterinfrei, setzten aber beim Erkalten weifse, flockige Niederschläge ab. Da Vf. dieselben für Cerebrin hielt, wurde das Extrahieren mit heifsem Äther aufgegeben. Das Rohcerebrin wurde einmal aus Alkohol bei 60° umkrystallisiert, um ein ungelöst bleibendes Barytsalz zu entfernen. Der Rückstand enthält stets noch Cerebrin. Um dieses zu gewinnen, kocht man den Rückstand mit Alkohol und behandelt den aus der abgekühlten,

alkoholischen Lösung erhaltenen Niederschlag so lange mit Alkohol bei 60°, als sich noch etwas löst.

In der Mutterlauge zeigte sich die gallertartige Ausscheidung wieder. Um dieses löslichere Produkt rascher zu entfernen, wurde die ganze Menge des Cerebrins aus grofsen Quantitäten Alkohol umkrystallisiert. Die dabei gewonnenen Mutterlaugen liefs man zwei Tage stehen; dann erst wurde die ausgeschiedene Gallerte von der Flüssigkeit getrennt.

Die Untersuchung ergab, dafs diese gallertartige Substanz ein Gemenge von Cerebrin mit zwei bis jetzt noch nicht beobachteten Substanzen war, welchen Vf. die Namen *Homocerebrin* und *Enkephalin* giebt.

Aus zahlreichen Elementaranalysen des Cerebrins ergab sich im Mittel 69,08 C, 11,47 H und 2,13 N, mittels deren sich folgende Formeln aufstellen lassen: $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$, $C_{76}H_{154}N_2O_{14}$ und $C_{80}H_{160}N_2O_{15}$. Die Analyse des Homocerebrins ergab 70,06 C, 11,595 H und 2,23 N, welche zu den Formeln $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$, $C_{76}H_{152}N_2O_{13}$ und $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$ passen. Man sieht hieraus, dafs sich für beide Körper, solange man keine genauere Kenntnis der Spaltungsprodukte besitzt, die atomistische Zusammensetzung nicht mit Sicherheit angeben läfst, doch lassen sich zwischen den Formeln von Cerebrin und Homocerebrin interessante Beziehungen finden. Jeder Formel für Cerebrin entspricht eine solche für Homocerebrin, welche sich nur durch ein Molekül Wasser unterscheiden. Vergleicht man weiter die erste Formel für das Cerebrin mit der zweiten für das Homocerebrin, so kommt man zu der Vermutung, dafs man es mit homologen Körpern zu thun hat. $C_{76}H_{152}N_2O_{13}—C_{70}H_{140}N_2O_{13} = C_6H_{12} = (CH_2)_6$. Dasselbe Resultat liefert Formel II für Cerebrin, verglichen mit der Formel I für Homocerebrin. Von dem Enkephalin hat Vf. nur wenige Analysen ausgeführt, welche im Mittel 68,40 C, 11,60 H und 3,09 N ergaben. Es läfst sich daraus die Formel $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ berechnen.

Vf. beschreibt nun diese drei Verbindungen in ihren Eigenschaften und Verhalten genauer, worauf hiermit verwiesen sei. (Journ. prakt. Chem. **24**. 310—40. Leipzig, Physiol. Inst.)

J. L. W. Thudichum, *Phrenosin, ein neuer, stickstoffhaltiger, phosphorfreier spezifischer Gehirnstoff.* Zur Darstellung des Phrenosins benutzt man die weifse Masse, welche sich aus heifsen alkoholischen Auszügen des Gehirns beim Kühlen absetzt. Dieselbe wird auf einem Tuch gesammelt, geprefst und mit grofsen Mengen Äther vollständig erschöpft. Wird sie dann aus Alkohol umkrystallisiert, so stellt sie die Substanz dar, welche Cerebrot, cerebrische Säure, Cerebrin und Protagon genannt wird. Sie läfst sich durch fraktionierte Lösung oder Fällung in Weingeist oder Alkohol in eine grofse Zahl von Produkten spalten, in welchen der Phosphor von 0,1—3,0 p. c. schwanken kann. Aufserdem enthält sie Alkalien und Erden, namentlich Kali in Mengen, welche von Spuren bis zu 1,6 p. c. wechseln.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren der phosphorärmsten Fraktionen ist es dem Vf. gelungen, eine vollkommen phosphorfreie Substanz von der Zusammensetzung $C_{41}H_{79}NO_8$ zu erhalten. Diese ist das Phrenosin. Dasselbe ist ganz weifs, geschmack- und geruchlos und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in weifsen Rosetten ab, schwillt beim Kochen mit Wasser nicht auf, wird nicht stärkekleisterartig wie die ungereinigte Cerebrinsubstanz, sondern bleibt pulverig und wird nur ein klein wenig lockerer. Mit Vitriollösung bei gewöhnlicher Temperatur übergossen, wird es erst gelb und geht in Lösung, dann wird die Lösung purpurfarbig und scheidet Flocken ab. Beim Erhitzen in der Proberöhre schmilzt das Phrenosin mit Veränderung, giebt unter heftigem Kochen viel Wasser ab und wird in eine in Alkohol ganz unlösliche, in Äther leicht lösliche, braune Masse verwandelt. Beim Erhitzen mit kaustischem Baryt, namentlich unter Druck, wird es schnell zersetzt, und je nach der Dauer des Erhitzens werden drei, vier oder fünf Produkte erhalten, deren zwei Alkaloide, zwei Säuren sind, während eins ein Zucker ist. Beim Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure unter Druck werden bei sehr langer Dauer des Prozesses nur drei Hauptprodukte erhalten, ein Zucker, eine Säure und ein Alkaloid. Dieses geht durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in cerebrosische Säure, $C_6H_{10}(H_2)O_6$, über. Den Zucker, welcher krystallinisch ist, nennt Vf. *Cerebrose*, $C_6H_{12}O_6$, das Alkaloid *Sphingosin*, $C_{17}H_{35}NO_2$, und die Säure *Neurostearinsäure*, eine neue Fettsäure $C_{18}H_{36}O_2$, isomer mit der Stearinsäure. Ihr Schmelzpunkt ist 84°, während der der Stearinsäure 69,5° ist.

Wird das Phrenosin nur kurze Zeit mit zersetzenden Reagenzien behandelt, so wird weder Cerebrose noch Sphingosin gebildet, sondern *Psychosin*, eine neue Base von der der Zusammensetzung $C_{23}H_{45}NO_7$. Folgende Produkte werden bei der Zersetzung fast immer in kleinen Mengen erhalten, können aber in gröfserer Menge dargestellt werden. Hydrat des Phrenosins, $C_{41}H_{81}NO_9$, Ästhesin, ein neues, schwach basisches Produkt, $C_{35}H_{69}NO_3$. Durch Kochen des Phrenosins mit schwefelsäurehaltigem Alkohol kann der Neurostearinsäureäther, $C_2H_5,C_{18}H_{35}O_2$, und durch Erhitzen des esteren im Ölbade auf

150—200° eine braune geschmolzene Masse, welche der Vf. als den *Caramel des Phrenosins*, $C_{41}H_{71}NO_4$, betrachtet.

Was die Konstitution des Phrenosins betrifft, so läfst es sich als durch Zusammentreten einer Base, einer Säure und eines Zuckers, unter Ausscheidung von Wasser entstanden, denken, gemäfs der Formel:

1	Mol. Sphingosin	$C_{17}H_{35}NO_2$
+1	Mol. Neurostearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$
+1	Mol. Cerebrose	$C_6H_{12}O_6$
—2	Mol. Wasser	H_4O_2
	Läfst ein Mol. Phrenosin	$C_{41}H_{74}NO_8$.

Analytisch dargestellt ist die Gleichung wie folgt:

$$C_{41}H_{79}NO_8 + 2H_2O = C_{17}H_{35}NO_2 + C_{18}H_{36}O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Psychosin entsteht aus Phrenosin nach der Gleichung:

$$C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{23}H_{45}NO_7 + C_{18}H_{36}O_2.$$

Ästhesin entsteht aus Phrenosin nach der Formel:

$$C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{35}H_{69}NO_8 + C_6H_{12}O_6.$$

Psychosin spaltet sich nach der Gleichung:

$$C_{23}H_{45}NO_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{35}NO_2.$$

Ästhesin spaltet sich nach der Formel:

$$C_{35}H_{69}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{35}NO_2 + C_{18}H_{36}O_2.$$

(J. pr. Chem. **25**. 19—28. 30. Dez. [Okt.] 1881. London.)

J. L. W. Thudichum, Bemerkungen über die Abhandlung: *Über einige neue Gehirnstoffe*, von EUGEN PARCUS. Vf. kritisiert zuerst die historischen Bemerkungen, welche PARCUS seiner Arbeit vorausgeschickt hat, und geht dann auf die Untersuchung der letzteren selbst über, von der er behauptet, dafs von den Resultaten, „welche PARCUS als seine Errungenschaften reklamiert,“ kein einziges neu ist. Im übrigen mufs auf das Original verwiesen werden. (J. pr. Chem. **25**. 29—41. 30. Dez. [Okt.] 1881. London.)

G. Hüfner, Weiterer Beitrag zur *Chemie der Galle*. Der Vf. teilt weitere, von dem stud. med. QUENTIN ausgeführte Versuche mit, welche zu dem Zwecke angestellt wurden, um das früher (**74**. 723; **79**. 440 und **80**. 603) beschriebene Verhalten mancher Gallen, auf Zusatz von Äther und Salzsäure zu krystallisieren, aufzufinden. (J. pr. Chem. **25**. 97—102. Febr. [Dez. 1881.] Tübingen.)

P. Carles, Über die *Gegenwart von Phosphor und Jod im Leberthran*. Beide Elemente sind schon zu widerholten Malen als Bestandteile des Leberthrans nachgewiesen worden, allein es ist bis jetzt noch nicht bekannt, in welcher Form dieselben darin vorkommen, und wie sie in das Organ hinein gelangen. Einige Autoren nehmen an, dafs sich der Phosphor in direkter quaternärer Verbindung mit den Fettkörpern befindet. Nach PERSONNE existiert er als phosphorsaurer Kalk in dem Lebergewebe und ist darin suspendiert; nach des Vf. Versuchen ist er in den Ölen gelöst und gänzlich unabhängig von dem Gewebe der Leber, welche sich übrigens durch Filtrierung leicht davon trennen läfst. In dem farblosen neutralen Öl findet sich keine Spur von Phosphor, sondern nur in den braunen, in welche er übergeht infolge ihres Gehaltes an freien Fettsäuren, welche den phosphorsauren Kalk in dem Gewebe der Leber lösen. Mit dem Jod verhält es sich ähnlich, welches auch in den frischen, neutralen Ölen nicht vorkommt, sondern nur in den ranzigen braunen im Verhältnis ihrer Färbung und ihrer Acidität. (Journ. Pharm. Chim. [5] **5**. 145—147. Febr.)

C. Krauch, *Chemische Zusammensetzung von Ammenmilch*. Wie aufserordentlich die Zusammensetzung der Frauenmilch schwanken kann, zeigt folgende Zusammenstellung dreier Analysen der Milch von zwei Ammen, verglichen mit der mittleren Zusammensetzung der normalen Frauenmilch:

	Mittlere Zusammensetzung der normalen Frauenmilch (nach König) p. c.	Zusammensetzung der Milch von Amme A p. c.	Zusammensetzung d. Milch von Amme B	
			1. Probe, entnommen am 6. Okt. p. c.	2. Probe, entnommen am 11. Okt. p. c.
Fett	3,90	6,22	2,25	1,98
Eiweifsstoffe (Kaseïn u. Albumin)	2,48	1,38	0,72	0,75
Milchzucker . . .	6,04	7,29	7,31	7,04
Asche	0,49	0,24	0,16	0,18
Wasser	87,09	84,87	89,56	90,05

(Arch. Pharm. [3.] **20.** 101—4. 27. Febr. [Dez. 1881.] Versuchsstat. Münster.)

P. Cazeneuve, *Über die Ausscheidung der Harnsäure bei den Vögeln.* Die Analyse zeigt, dafs der Harnstoff ein weiter vorgeschrittenes Oxydationsprodukt ist, als die Harnsäure. Nun scheinen die physiologischen, sowie die pathologischen Beobachtungen am Menschen darzuthun, dafs die Zunahme der Harnsekretion im Verhältnis zur Verlangsamung der organischen Verbrennungsprozesse steht, was sich auch durch die Beobachtungen der Harnsäuresekretion bei den kaltblütigen Tieren bestätigt. Dem steht aber eine andere Thatsache entgegen. Die Vögel nämlich, deren Temperatur verhältnismäfsig hoch ist, und bei denen die Verbrennungsprozesse sehr lebhaft sind, scheiden hauptsächlich Harnsäure und nicht Harnstoff aus. Einige von ihnen, die Körnerfresser, produzieren nur Harnsäure, andere, die Fleischfresser, produzieren viel Harnsäure und wenig Harnstoff. Die Harnsäure herrscht also überall vor. Allerdings findet man in den Vögelexkrementen auch viel Ammoniak, als das letzte Produkt des Stoffwechsels, bezüglich der organischen stickstoffhaltigen Substanzen. Dieses Faktum steht zum mindesten mit der Ausscheidung der Harnsäure in Widerspruch. Es zeigt, dafs unsere theoretischen Erklärungen häufig das Resultat eines *künstlichen Chemismus,* wie sich Cl. Bernard ausdrückt, sind und zu einer strengen experimentellen Kontrolle auffordern.

Der Vf. hat zur Aufklärung der Frage Versuche ausgeführt, bei denen er die Verbrennungsprozesse im Körper der Vögel beschleunigte und verzögerte, um dann zu sehen, ob sich hierdurch die Spaltungsgleichung der stickstoffhaltigen Substanzen ändern, also z. B. der Harnstoff auf Kosten der Harnsäure vermehren würde. Es dienten ihm dazu zwei junge Sperber. Er wählte absichtlich Fleischfresser, da diese zugleich Harnstoff, Harnsäure und Ammoniak abscheiden.

Der Vogel war in einem kleinen Käfig eingeschlossen, dessen Boden aus einem Zinknapf mit aufgebogenen Rändern bestand. Eine grofse Glasglocke bedeckte den ganzen Käfig; sie ruhte auf einer Platte mit zwei Öffnungen, durch welche er Gas ein- und ausleiten konnte. Mehrere Tage lang wurde der Vogel regelmäfsig mit einem Gemenge von zerschnittner Kalbleber und Kalbslunge ernährt. Er frafs davon im Mittel 90 g.

Hierauf wurden in drei aufeinander folgenden Tagen die Exkremente gesammelt. Man fand:

	Erster Tag	Zweiter Tag	Dritter Tag
Harnsäure . . .	2,544 g	2,016 g	2,108 g
Harnstoff . . .	0,56	0,49	0,52
Ammoniak . . .	0,272	0,204	0,33

Hieraus ersieht man, dafs die Gesamtmenge der ausgeschiedenen Substanz von einem Tage zum anderen ein wenig schwankte, dafs aber das Verhältnis der drei Substanzen untereinander nahezu konstant blieb.

Hierauf wurden 10 l reiner Sauerstoff bei gewöhnlichem Drucke eingeleitet, und die Analyse am anderen Tage ergab:

Harnsäure . . .	2,390 g
Harnstoff	0,53
Ammoniak . . .	0,238 .

Die Harnsäure hatte also im Verhältnisse zugenommen, was mit der Theorie im Widerspruche steht. Der Sperber hatte etwas mehr als den Tag vorher gegessen, nämlich 95 g statt 90 g. Der Versuch wurde hierauf wiederholt, indem der Vogel 12 Stunden hintereinander in einem Strome von reinem Sauerstoffe unter gewöhnlichem Luftdrucke atmete. Er frafs etwa 80 g, und die Analyse ergab:

Harnsäure . . .	2,20 g
Harnstoff . . .	0,45
Ammoniak . . .	0,20 .

Das Verhältnis der einzelnen Bestandteile zeigte nur eine geringe Abweichung, wogegen die Gesamtmenge sich etwas verminderte. Umgekehrt wurde nun der Versuch in der Weise fortgesetzt, dafs man dem Vogel keinen freien Sauerstoff, überhaupt keine Luft zuführte, so dafs er genötigt war, in seiner eigenen Expirationsluft zu atmen. Man erhielt:

Harnsäure . . .	0,396 g
Harnstoff . . .	0,11
Ammoniak . . .	0,051 .

Das Tier hatte nur 30 g Nahrung zu sich genommen.

Die Versuche mit dem anderen Sperber ergaben genau dasselbe Resultat.

Es folgt hieraus, dafs weder die Vermehrung noch die Verminderung der Atmung das Verhältnis der genannten Hauptbestandteile der Exkremente verändert. Die Gesamtmenge derselben vermehrt und vermindert sich mit der Quantität der aufgenommenen Nahrung und diese wiederum scheint von dem Sauerstoffgehalte der Atmosphäre abzuhängen.

Aus diesen Beobachtungen läfst sich demnach schliefsen, dafs für die einzelnen Tierspezies die Spaltung der Eiweifskörper einer speziellen Gleichung folgt. Da diese Spaltung mehr an Hydratations- als an Oxydationsphänomene gebunden ist, so hat es nichts überraschendes, dafs durch die Erhöhung oder Herabsetzung der Atmung die Erscheinung keine Modifikation erleidet. (C. r. **93.** 1155—57. [26.*] Dez. 1881.)

W. Buchner, Beitrag zur Lehre von der *Einwirkung des Alkohols auf die Magenverdauung.* In künstlichen Verdauungsversuchen fand Vf., dafs Alkohol bis zu 10 p. c. keinen Einflufs auf die künstliche Verdauung äufsert, sie aber bei 20 p. c. verlangsamt und darüber hinaus aufhebt. Bier im unveränderten Zustande verhindert die künstliche Verdauung und verzögert sie, wenn es mit Wasser verdünnt ist. Rot- und Süfsweine haben dieselbe Wirkung, während Weifsweine auch in unverdünntem Zustande eine Verlangsamung der Verdauung veranlassen. Vf. stellte fernerhin Versuche an Menschen an, welchen einige Zeit nach der Mahlzeit der Magen ausgespült wurde. Er fand, dafs Bier schon in kleineren Mengen die Verdauung behindert, desgleichen Wein, und dafs bei gestörten Resorptions- und Sekretionsverhältnissen der Magenschleimhaut die Verdauung vollkommen aufgehoben werden kann. (Deutsches Arch. f. klin. Med. **29.** 537; Med. C.-Bl. **20.** 80. Ende Jan. Erlangen.)

Ad. Mayer, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Labfermentes.* (Landw. V.-St. **27.** 247—57. Jan. Wageningen.)

Franz Hofmeister, *Zur Lehre vom Pepton.* IV. Über die *Verbreitung des Peptons im Tierkörper.* Nach einleitenden Bemerkungen beschreibt der Vf. seine Untersuchungsmethode und stellt die Resultate derselben in Tabellen zusammen. Diese zeigen, dafs nur an einer Stelle des Körpers unter allen Umständen Pepton angetroffen wird, nämlich in der Darmwand. Die gefundenen Mengen sind jedoch in den einzelnen Abschnitten des Darmkanals wesentlich verschiedene. Während dabei der Peptongehalt der Magenwand kein regelmäfsiges Verhalten mit dem Gange der Verdauung erkennen läfst, wenn man von der Thatsache absieht, dafs er bei länger hungernden Tieren bis an die Grenze der Bestimmbarkeit herabsinkt, so tritt beim Dünndarm unverkennbar ein gesetzmäfsiges Ansteigen bis zur siebenten Stunde mit darauf folgendem Herabsinken hervor. Im Dickdarm macht sich der Einflufs der Verdauung auf den Peptongehalt der Schleimhaut nicht mehr deutlich bemerkbar, was leicht seine Erklärung in dem Umstande findet, dafs die Peptonisierung des verfütterten Fleisches sich fast ausschliefslich im Magen abspielt, so zwar, dafs selbst im Zwölffingerdarm nur ganz ausnahmsweise ein vereinzelter Fleischbrocken angetroffen wird. Eine Vergleichung des Peptongehaltes im Blute mit dem in der Magenwand und in der Wand des Dünndarmes hat ergeben, dafs der letztere (mit einer Ausnahme, stets gröfser als der erstere war, doch zeigt auch das Blut wie der Darm ein ziemlich regelmäfsiges Verhalten; es erweist sich während der Verdauung in der Mehrzahl der Fälle als peptonhaltig.

V. *Verhalten des Peptons in der Magenschleimhaut.* Die Versuche ergaben, daſs dem Magen in Verdauung begriffener Tiere die Fähigkeit zukommt, das in der Schleimhaut befindliche Pepton derart zu verändern, daſs es fortan nicht nachgewiesen werden kann. Die Energie, mit der diese Umwandlung erfolgt, kann bei Tieren (in der sechsten oder siebenten Stunde der Verdauung) gewiſs nicht gering angeschlagen werden, da dieselbe schon bei halbstündigem Verweilen in Zimmertemperatur in unzweifelhafter Weise eintritt. Die Frage, ob diesem Verschwinden ein vitaler Vorgang zu Grunde liegt, glaubt Vf. bejahen zu müssen. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 51—73. Nov. [18. Aug.] 1881. Prag.)

R. H. Chittenden und **W. L. Griswold**, Über die *verdauende Wirkung des Speichels.* Vf. hat Versuche angestellt über die lösende Wirkung des Speichels auf Stärke, wenn derselbe in reinem Zustande oder unter Zusatz von Salzsäure, kohlensaurem Natron, resp. Magensaft angewendet wird. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Um die Produkte dieser verdauenden Wirkung aufzufinden, wurden 40 g Stärke mit 600 ccm siedendem Wasser in Kleister verwandelt und mit 200 ccm filtriertem Speichel 15 Stunden auf 40° erhitzt. Das Gemenge wurde dann im Wasserbade eingedampft und der halbtrockene Rückstand mit 700 ccm 95 proz. Alkohol 24 Stunden lang digeriert. Der unlösliche Rückstand hiervon bestand der Hauptsache nach aus unverdauter Stärke und enthielt auſserdem einen stark reduzierenden, rechtsdrehenden Körper. Die alkoholische Lösung wurde mit 300 ccm Äther versetzt und mehrere Tage stehen gelassen, worauf sich ein gummiartiger Absatz gebildet hatte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und wiederum mit Äther versetzt. Nach mehreren Tagen hatte sich ein zweiter gummiartiger Absatz gebildet, und nach Zusatz neuer Mengen Äther zu der Lösung wurde noch ein dritter erhalten. Als man das Filtrat noch einmal mit Äther versetzte, fand eine langsame Ausscheidung statt, welche nach mehreren Tagen aus kleinen weiſsen Krystallnadeln bestand. Diese wurden mit groſsen Mengen Äther gewaschen, zuerst über Vitriolöl und dann bei 112° getrocknet. Das Gesamtgewicht derselben war 5,78 g. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprachen. Diese Zusammensetzung stimmt mit der der *Maltose* überein. Krystallisierte Maltose enthält 1 Mol. H_2O, welche bei 112—115° ausgetrieben wird. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und wirken stark reduzierend auf die Kupferlösung. Ihre Lösung wirkt rechtsdrehend auf das polarisierte Licht. Das spezifische Rotationsvermögen der getrockneten Substanz wurde mit WILD's Polaristrobometer in einer 200 mm langen Röhre bestimmt und gleich +148,95° für Natriumlicht gefunden. Das spezifische Rotationsvermögen der reinen Maltose ist nach O'SULLIVAN +150°, nach E. SCHULZE +149,5°. Das relative Reduktionsvermögen, bestimmt mittels der FEHLING'schen Lösung in bekannter Manier, wurde gleich 67—68 gefunden, während das der Maltose 66 ist, d. h. 100 Teile Maltose reduzieren soviel Kupferoxyd wie 66 Teile Maltose.

Diese Resultate lassen keinen Zweifel übrig, daſs das krystallinische Produkt Maltose ist, und können als eine Bestätigung der Resultate von MUSCULUS und MERING, von BIMMERMANN und E. KÜLZ dienen.

Ein Teil des alkoholisch-ätherischen Filtrates von der Maltose hinterlieſs beim Abdampfen einen geringen Rückstand, welcher rechtsdrehend war und ein stark reduzierendes Vermögen besaſs; derselbe besteht wahrscheinlich aus Dextrose, doch konnte eine genaue Untersuchung damit nicht vorgenommen werden. Die drei oben erwähnten gummiartigen Absätze erwiesen sich ebenfalls rechtsdrehend und reduzierend. (Amer. Chem. Journ. **3.** 305—16.)

P. C. Plugge, *Vergiftung mit Aconitin.* Vergleichende physiologische Versuche über die giftige Wirkung verschiedener Aconitinpräparate. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 20 bis 37. Ende Jan. Groningen.)

Carl Virchow, Über die *Einwirkung des benzoësauren und des salicylsauren Natrons auf den Eiweiſsumsatz im Körper.* Der Genuſs von benzoësaurem Natron bewirkt beim Hunde auch im normalen Ernährungszustande eine beträchtliche (25—40 p. c. des normalen Eiweiſsumsatzes) Vermehrung der Eiweiſszersetzung. Eine Nachwirkung hinsichtlich der N-Ausscheidung sowohl, als auch in bezug auf das Gesamtbefinden ist bei einmaligem Genusse nicht zu konstatieren. Der Genuſs von salicylsaurem Natron bewirkt beim Hunde im normalen Ernährungszustande keine Verminderung der Eiweiſszersetzung, sondern ebenfalls eine starke, sofort eintretende und sehr reichhaltige Vermehrung des Eiweiſszerfalles. Die Einwirkung auf das Gesamtbefinden ist eine sehr heftige, scheinbar sogar die Gesundheit schädigende. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 78—93. Nov. [Sept.] 1881. Berlin.)

C. Virchow, *Versuche zur Auffindung einer wissenschaftlichen Methode der Fleischkontrolle.* Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob Fleisch verschiedener Körpergegenden, verschiedenen Fütterungs- und Gesundheitszustandes, endlich verschiedenen Alters Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zeigt, derart, daſs man dieselben

zu Schlüssen in der bezeichneten Richtung verwerten kann. Das Fleisch wurde zu dem Zwecke nicht, wie gewöhnlich, mit der Scheere präpariert, sondern mit einem stumpfen Messer geschabt und das Bindegewebe mechanisch entfernt. Doppelbestimmungen des Wasser- und Extraktgehaltes in ein und demselben Stücke Fleisch nach beiden Methoden bewiesen die Zulässigkeit der Schabemethode. Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde das auf einem polierten Eichenbrett schnell geschabte Fleisch sofort in ein verschliefsbares Glas gebracht, eine Quantität (2—3 g) im Uhrglase flach ausgebreitet und etwa zwölf Stunden bei 100—103° getrocknet; nach dieser Zeit pflegt das Gewicht konstant zu sein. Zur Bestimmung der Extraktmenge wurden ungefähr 5 g Fleisch in einem Leinenbeutelchen eingeschlossen, wiederholt und gründlich mit Wasser von 45° ausgezogen, die Auszüge vereinigt, das Eiweifs durch Aufkochen entfernt, dann eingedampft und dann getrocknet.

Nach diesen Methoden hat Vf. eine sehr grofse Zahl von Fleischproben an gesunden und kranken Rindern unter Berücksichtigung der oben angeführten Gesichtspunkte untersucht. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt und lassen einen Auszug nicht zu. Der Wassergehalt zeigt recht bedeutende Schwankungen, von 74,77 bis 80,95 p. c., jedoch ohne dafs diese für bestimmte Teile des Tieres etc. charakteristisch sind. Das Gleiche gilt von dem Extraktgehalte, der von 3,3—4,76 p. c. schwankte. Nur für den Ernährungs- und Alterszustand des Rindes ergaben die Mittelzahlen deutliche Unterschiede:

	Gesundes Rind		Krankes	
	gut genährt	mager	Rind	Kalb
Wasser in Prozenten . . .	76,68	76,25	77,47	77,61
Extrakt auf feuchte Substanz . .	3,73	3,53	3,87	3,82
„ „ trockene „ . .	15,78	15,09	17,19	17,22

Die Unterscheidung des Fleisches in den angegebenen Richtungen auf Grund der chemischen Zusammensetzungen ist dagegen nach den vorliegenden Untersuchungen nicht möglich. (Virch. Arch. **84.** 543; Med. C.-Bl. **20.** 72—73. Ende Jan.)

C. Weigelt, *Neue Beiträge zur Frage der Schädlichkeit von Industrie- und Hausabwässern für die Fische.* (Landw. V.-Stat. **27.** 315—20 u. folg. 1881.)

E. Reichardt, Über die *Gesundheitspflege im Hause und öffentlichen Leben.* (Arch. Pharm. [3.] **20.** 1—20. Ende Jan. Jena.)

Josef Nowak, *Der Rauch in gesundheitlicher Beziehung.* Vortrag, gehalten in der konstituierenden Generalversammlung der österreichischen Gesellschaft für Gesundheitspflege. (Ind.-Bl. **19.** 57—60 und 66—67. Febr. und März.)

Valerian Podwissotzki, Über die *wirksamen Bestandteile des Podophyllins.* (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **20.** Nr. 11 und Nr. 44—50. 1881.)

F. A. Flückiger und **Arthur Meyer,** Über *Frucht und Samen von Strychnos Ignatii.* (Pharmaceutical Journ. **12.** 1—6; Arch. Pharm. [3.] **19.** 401—15. Dez. 1881.)

Alfred Schneider, Über *Darstellung und chemische Konstitution des englischen und deutschen Aconitins.* Preisarbeit der HAGEN-BUCHHOLZ'schen Stiftung. (Arch. Pharm. [3.] **19.** 327—47. Nov. 1881. Dresden.)

E. Reichardt, Über *Liquor Stibii chlorati.* Vf. geht die verschiedenen, zur Darstellung dieses Medikamentes empfohlenen Methoden durch und giebt folgende Vorschrift: 1 Teil feinst gepulvertes Schwefelantimon wird mit 4 Teilen roher Salzsäure in einem geräumigen Glaskolben ganz allmählich zum Sieden erhitzt. Wenn die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufhört, wobei etwas Schwefelantimon unangegriffen zurückbleibt, wird filtriert und das Filtrat mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt. Das basische Chlorantimon lagert sich nach längerem Stehen krystallinisch ab, alsdann wird die überstehende, klare Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, zwei- bis dreimal mit Wasser nachgewaschen und bei 20—30° C getrocknet; 1 Teil des lufttrocknen, pulverig-krystallinischen Niederschlages wird mit $3^1/_2$ Teilen reiner Salzsäure übergossen und ohne Erwärmen unter öfterem Umrühren 24 Stunden in Berührung gelassen, hierauf filtriert. Das spez. Gew. sei 1,34—1,36 und ist, wenn nötig, durch Verdünnen mit Salzsäure oder Abdunsten im Wasserbade herzustellen. Ein Teil dieses Antimonchlorids mit 5 Teilen Wasser zu einem Brei vermischt, mufs sich bei tropfenweisem Zusatz von Schwefelsäure vollständig klar lösen ohne Abscheidung von pulverigem, schwefelsaurem Bleioxyd; die Lösung, mit Ammoniak im Überschufs versetzt, mufs ein klares, nicht von Kupfer blaugefärbtes Filtrat geben. 1 Teil Antimonchlorid, auf 50—60° erwärmt, darf durch Ein-

leiten von Schwefelwasserstoff weder Abscheidung von Schwefelarsen noch Schwefel geben. (Arch. Pharm. [3.] **19.** 347—54. Nov. 1881. Jena.)

Carl Schacht, *Verhalten der verschiedenen Benzoësorten des Handels und ihrer Natriumsalze gegen Kaliumpermanganat.* (Arch. Pharm. [3.] **19.** 321—27. Nov. 1881.)

W. Lenz, *Mikroskopische Prüfung der gepulverten Sennesblätter.* (Arch. Pharm. [3.] **20.** 106—13. 27. Febr.)

Arthur Meyer, *Biologie und Morphologie von Veratrum album L. und Veratrum nigrum L.* (Arch. Pharm. [3.] **20.** 81—101. 27. Febr. Straſsburg.)

C. Vulpius, *Lösungsmittel für Jodoform.* Zu den früher (**79.** 314.) gemachten Angaben giebt Vf. folgenden Nachtrag. Bei gewöhnlicher Temperatur vermag zu lösen: Petroleum 1 p. c., Benzin 1,5 p. c., Terpentinöl 4 p. c., Lavendelöl 7 p. c., Nelkenöl 8 p. c., Fenchelöl 9 p. c., Zitronenöl, Rosmarinöl 9 p. c., Zimtöl 14 p. c., Kümmelöl 16 p. c. Jodoform. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 44—45. 28. Jan. Heidelberg.)

7. Analytische Chemie.

J. Nessler und M. Barth, *Beiträge zur Weinanalyse.* 1. Über Extraktbestimmung im Wein; 2. Modifikation einer NEUBAUER'schen Prüfung von Weinen auf Kartoffelzucker und optisches Verhalten reiner und gezuckerter Weine; 3. Über Chlorbestimmung und Chlorgehalt im Wein; 4. Über Erkennung freier Weinsäure im Wein; 5. Über Zitronensäurebestimmung im Wein. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 43—63. Jan. [Juli 1881] Karlsruhe.)

Richard Kissling, *Beiträge zur Chemie des Tabaks.* Erste Abhandlung, Bestimmung des Nicotins im Tabak. Der Vf. schickt zuerst eine kritische Besprechung der Nicotinbestimmungsmethoden voraus. 1. VON HENRY und BOUTRON-CHARLARD, 2. SCHLÖSING, 3. WITTSTEIN, 4. KOSUTANY, 5. DRAGENDORFF, 6. NESSLER, 7. LIECKE, woran er dann eine Mitteilung über eigene Versuche knüpft. Den Schluſs bildet eine tabellarische Zusammenstellung von 31 Nicotinbestimmungen verschiedener Tabake. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 64—90. Jan. Bremen.)

Th. Husemann, Die *Ptomaïne und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie.* (Arch. Pharm. [3] **19.** 415—424. Dez. 1881. Göttingen.)

Degener, *Untersuchung von Fabrikabfluſswässern.* (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **19.** 59—81. Jan.)

P. Casamajor, *Nachweis von Oleomargarin.* Die folgende Methode ist auf eine Vergleichung der spezifischen Gewichte des Oleomargarins bei 15° C. begründet. Vf. verfährt zu diesem Zwecke in der Weise, daſs er für jede der beiden Substanzen eine Flüssigkeit herstellt, in welcher reine Butter und reines Oleomargarin schwimmt. Hierzu sind Mischungen von Alkohol und Wasser geeignet. Reine Butter wird bei 15° durch wässerigen Alkohol von 53,7 p. c. im Gleichgewicht gehalten, was einem spez. Gew. von 0,926 entspricht. Oleomargarin wurde durch Auspressen von warmem Rindsnierenfett erhalten, welches bei 25° die Konsistenz der Butter besitzt; es wird durch 59,2-prozentigen Alkohol im Gleichgewichte gehalten, was einem spez. Gewichte von 0,915 entspricht. Die Methode läuft also darauf hinaus, 53,7-prozentigen von 59,2-prozentigen genau zu unterscheiden. Da die Differenz der spez. Gewichte 5,5° des GAY-LUSSAC'schen Alkoholometers beträgt, so ist klar, daſs sich hierdurch ein genügendes Mittel der Unterscheidung darbietet. Man schmilzt das zu untersuchende Fett in einem Löffel oder auf einem Spatel und bringt einen Tropfen davon auf die Oberfläche des Alkohols, wobei man sich zu hüten hat, daſs nicht etwa eine Luftblase mit hinein kommt. Sollte dies der Fall sein, so nimmt man dieselbe mit einem Stück Flieſspapier hinweg. Sinkt der Tropfen nur teilweise in den Alkohol ein, so daſs die obere Hälfte frei bleibt, so ist eine gelinde Erschütterung des Glases im allgemeinen ausreichend, um ihn zum Untersinken zu bringen. Nimmt man Alkohol von 56,5 p. c., welcher gleichen Volumen des 53,7- und 59,2-prozentigen Alkohols entspricht, so sinkt die Butter zu Boden, und das Oleomargarin steigt auf, so lange die Tropfen noch warm und flüssig sind. Hat der Alkohol eine Temperatur von 30°, so erstarrt die Butter, während das Oleomargarin noch flüssig bleibt; die Butter steigt dann in dem Oleomargarin auf infolge ihrer Ausdehnung beim Erstarren. Sobald aber der Alkohol sich auf 15° abgekühlt hat, so wird auch das Oleomargarin opak und bleibt oben schwimmen, während die feste Butterkugel untersinkt. Nimmt man statt 56-prozentigen Alkohol 59,2-prozentigen, so schwimmt das Oleomargarin oben auf, und die Butter sinkt bei allen Temperaturen unterhalb 15° zu Boden. Bei 15° C. bleibt das Oleomargarin im Gleichgewichte innerhalb der Flüssigkeit. Für reines Oleomargarin ist dieses Mittel zur Unterscheidung von Butter ausreichend; für ein Gemenge von Oleomargarin mit Butter ist 59-prozentiger Alkohol nicht die geeignete Flüssigkeit. Man muſs 55-prozentigen Alkohol nehmen und eine sogen. Butter, welche in jenem bei 15° C. nicht zu Boden sinkt, als Oleomargarin betrachten. Dies gründet sich auf die Voraussetzung, daſs in der Regel nicht

mehr als $^1/_3$ Butter mit Oleomargarin gemischt wird, um die Konsistenz und das Aussehen derselben zu erhalten. Um unter Anwendung dieser Methode das spez. Gewicht der zu untersuchenden Butter zu bestimmen, stellt man sich durch Mischen mit Wasser einen Alkohol her, welcher einen Tropfen des Fettes bei 15° genau im Gleichgewichte hält. Da die Differenz 59,2 und 53,7 = 5,5 ist, so entspricht die Menge des Oleomargarins der Differenz zwischen dem Gehalte des betreffenden Alkohols und 53,7, geteilt durch 5,5, oder besser, multipliziert mit 0,18. Zeigt der Alkohol, welcher einen Tropfen des zu untersuchenden Fettes im Gleichgewichte erhält, bei 15°C. einen Gehalt von 57 p. c., so erhält man:

$$(57-53{,}7) \text{ mal } 0{,}18 = 3{,}3 \text{ mal } 0{,}18 = 5{,}95$$

oder etwa $^6/_{10}$ Oleomargarin. Ist der Alkohol 58, so enthält das Fett:

$$(58-53{,}7) \text{ mal } 0{,}18 = 4{,}3 \text{ mal } 0{,}18 = 7{,}72$$

oder ungefähr $^8/_{10}$ Oleomargarin. Auch ohne Anwendung eines Alkoholometers läßt sich diese Methode ausführen, wenn man zwei Lösungen von 53,7 und 59,2 p. c. vorrätig hält. Diese mischt man mit Hülfe graduierter Röhren, bis man das geeignete Gemenge erhält und kann dann aus dem verbrauchten Volum mit Hülfe bekannter Tabellen das Resultat berechnen. (Chem. N. **44**. 309—10. Dez. [Sept.] 1881; Amer. Chem. Soc.)

V. Lehmann, *Experimentelle Untersuchungen über die besten Methoden, Blei, Silber und Quecksilber bei Vergiftungen im tierischen Organismus nachzuweisen.* Der Vf. hat die bekannten, zu diesem Zwecke in Anwendung befindlichen Methoden geprüft und ist zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Das empfindlichste Reagens auf Blei ist Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung; durch diese Reaktion giebt sich die Gegenwart von Blei in einer wässerigen Lösung bei einem Gehalte von 0,01 mg in 100 ccm noch durch eine deutliche Braunfärbung zu erkennen.

2. Zur vollständigen Abscheidung des Bleies aus tierischen Organen oder Flüssigkeiten ist es notwendig, die organischen Substanzen zuvor zu zerstören.

3. Aus den nach Zerstörung der organischen Substanzen gewonnenen bleihaltigen Lösungen wird das Blei durch die Elektrolyse ebenso vollständig abgeschieden, als durch Fällung mit Schwefelwasserstoff.

4. Die von Mayençon und Bergeret vorgeschlagene Methode, das Blei auf Platin mittels eines Platinaluminiumelementes niederzuschlagen, ergiebt keine vollständige Abscheidung des Bleies; aus einer Lösung, welche 1 mg Bleinitrat in 180 ccm enthielt, wurden nur 20 p. c. des zugesetzten Bleies wieder erhalten.

5. Die Abscheidung des Bleies aus tierischen Flüssigkeiten auf Kupferblech nach Reinsch ist erst deutlich sichtbar, wenn die Flüssigkeit 0,625 mg Blei in 50 ccm enthält.

6. Nach Eingabe von Bleisalzen, welche resorbiert werden, ist das Blei nachweisbar im Harn und in allen Organen; wird das Blei in kleinen Gaben (3—4 mg pro Tag) Kaninchen eingegeben, so sind Spuren von Blei schon nach dem ersten Tage im Harn nachweisbar, die größere Menge des Bleies wird in den Organen abgelagert. Nach vier bis fünf Tagen finden sich im Blute nur Spuren von Blei, größere Mengen in Herz, Lungen, Nieren, Gehirn und Knochen.

7. Salzsäure ist das empfindlichste Reagens zum Nachweise des Silbers in reinen wässerigen Lösungen; bei einem Gehalte von 0,5 bis 0,25 mg Silbernitrat auf 100 ccm Wasser entsteht durch Salzsäure noch eine erkennbare Trübung. Aus Lösungen, welche Salze und organische Substanzen enthalten, ist dagegen die Abscheidung eine unvollkommene.

8. Aus Harn und tierischen Organen wird das Silber am vollkommensten durch Glühen mit Soda und Salpeter abgeschieden; zum Nachweise wird die Schmelze mit Wasser extrahiert, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, filtriert, verdunstet, in Wasser gelöst und mit Salzsäure geprüft.

9. Die Abscheidung des Silbers auf blankem Kupferbleche ist erst deutlich erkennbar, wenn die schwach saure Lösung 1 mg $AgNO_3$ auf 50 ccm Harn enthält.

10. Durch Zinkstaub werden kleine Mengen von Silber aus Harn, auch nach Zerstörung der organischen Substanzen, unvollständig abgeschieden.

11. Die Abscheidung des Silbers durch Elektrolyse aus salzhaltigen Lösungen ergab bei kleinen Mengen von Silber nur etwa die Hälfte der zugesetzten Menge.

12. Im Harn eines Kaninchens, dem 18 mg $AgNO_3$ unter die Haut gebracht werden, läßt sich Silber mit der unter 8 genannten Methode nachweisen, ebenso in der Leber und im Harn nach Injektion von 48 mg $AgNO_3$ in 8 Tagen.

13. Diejenige Methode, welche die kleinsten Mengen von Quecksilber im Harn und

in den Organen nachzuweisen gestattet, ist die Destillation mit Wasserdampf nach MAYER. Durch dieselbe kann noch deutlich 0,1 mg Quecksilberchlorid in 1 l Harn nachgewiesen werden.

14. Bequemer, wenn auch nicht ganz so empfindlich wie diese Methode von MAYER ist die Elektrolyse nach dem SCHNEIDER'schen Verfahren. Dieselbe läfst 0,1 mg $HgCl_2$ in 100 ccm Harn gut erkennen, wenn die Darstellung des Jodids in der früher angegebenen Weise geschieht. Wendet man statt der Goldelektrode eine Kupferelektrode an, so wird die genannte Empfindlichkeitsgrenze nicht erreicht.

15. Die FÜRBRINGER'sche Methode eignet sich gut für die Untersuchung gröfserer Flüssigkeitsmengen; sie läfst nach vorangegangener Zerstörung der organischen Substanz 0,2 mg $HgCl_2$ in 100 ccm Harn erkennen.

16. Die Methode von MAYENÇON und BERGERET liefert selbst nach Zerstörung der organischen Substanz kein deutliches Quecksilberjodid.

17. Die Abscheidung des Quecksilbers nach der Methode von LUDWIG und der zweiten Methode von MAYER ergaben gröfsere Schwierigkeiten in der Ausführung und unsichere Resultate als die unter 13—15 genannten Methoden.

18. Nach subkutaner Injektion von Sublimat (3—4 mg pro Tag) läfst sich beim Kaninchen nach 5 Tagen das Quecksilber in Harn, Leber, Gehirn, Herz und Lungen, Muskeln und Knochen nachweisen. Eine gröfsere Menge lagert sich unter diesen Umständen in Herz und Lungen, Leber und Muskeln ab, viel weniger im Gehirn und im Knochen. Ebenso geht eine geringere Menge in den Harn über. (Ztschr. für Physiol. Chem. **6**. 1 bis 42. Nov. [Aug.] 1881. Berlin, physiol. Inst.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Theorie der Mangan-Hochöfen, von A. LEDEBUR. (Fortsetzung aus vor. Nr.). Mangan gehört zu den schwer reduzierbaren Metallen, da die niedrigste Oxydationsstufe desselben, das Manganoxydul, nur noch durch Kohle in Weifsglut zerlegt werden kann. Darin beruht ein wesentlicher Unterschied im Vergleiche mit der Reduktion der Eisenerze. Auf diese wirkt bekanntlich Kohlenoxydgas schon in Temperaturen unterhalb Rotglut ein, und das Bestreben des Eisenhüttenmannes ist darauf gerichtet, diese sogen. indirekte Reduktion (durch Kohlenoxydgas) nach Möglichkeit auszudehnen, damit, wenn die Bildung der Schlacke beginnt, nur noch wenig oxydiertes Eisen übrig sei und von derselben aufgenommen werde. Der Grund für dieses Bestreben liegt bekanntlich in der verschiedenen Ausnutzung des Brenn- und Reduktionsmateriales bei indirekter und direkter Reduktion. Bei indirekter Reduktion wird Kohlenoxyd als Reduktionsmittel benutzt, welches vor den Formen durch eingeblasenen atmosphärischen Sauerstoff gebildet war:

1 kg Kohlenstoff, mit $^4/_3$ kg atmosphärischem Sauerstoffe zu $^7/_3$ kg CO verbrannt, entwickelt	2470 W.-Einh.
Diese $^7/_3$ kg CO zur Erzreduktion benutzt und dabei zu $^{11}/_3$ CO_2 verbrannt, entwickelten durch ihre Verbrennung	5600 W.-Einh.
Zur Zerlegung des Eisenerzes, welches die zur Verbrennung des CO erforderlichen $^4/_3$ kg Sauerstoff lieferte, wird annähernd Wärme verbraucht $^4/_3 \times 4200 =$	5600 W.-Einh.,

d. h. der Vorgang der indirekten Reduktion ist weder mit einem Wärmeverbrauche, noch mit einem Wärmegewinne für den Hochofen verknüpft, so dafs die vorher bei Verbrennung der Kohle durch atmosphärischen Sauerstoff gewonnene Wärme, jene 2470 W.-Einh., dem Hochofen ungeschmälert zu gute kommen und für das Schmelzen des Roheisens wie der Schlacken benutzt werden können.

Bei der direkten Reduktion durch festen Kohlenstoff dagegen ist der Vorgang folgender:

1 kg Kohlenstoff mit $^4/_3$ kg Sauerstoff, welcher dem Erze entzogen wurde, verbrannt, liefert	2470 W.-Einh.
Zur Zerlegung des Erzes, welches diesen Sauerstoff lieferte, wird Wärme verbraucht (wie oben)	5600 W.-Einh.
netto Wärmeverbrauch	3130 W.-Einh.

Die gesamte Differenz beträgt mithin 2470 + 3130 = 5600 W.-Einh., welche für jedes

Kilogramm zu direkter Reduktion verbrauchten Kohlenstoffes dem Hochofen verlustig gehen und durch einen entsprechenden Mehrverbrauch an Kohle ersetzt werden müssen. Es erklärt sich hieraus die rasche Abkühlung des Eisenhochofens, sobald durch beschleunigten Schmelzgang, Oberfeuer oder sonstige Ursachen vermehrte direkte Reduktion eintritt; und insbesondere findet der außerordenlich große Brennstoffverbrauch des Mangan-Hochofens durch diese Verhältnisse seine ausreichende Begründung. Man pflegt anzunehmen, daß die zur Zerlegung des Manganoxyduls erforderliche Wärmemenge der zur Reduktion des Eisenoxyduls erforderlichen annähernd gleich sei; jedenfalls wird sie eher größer als kleiner sein.

Die Schwierigkeit des Betriebes wächst aber noch durch den Umstand, daß der Schmelzpunkt der Manganlegierungen mit ihrem Mangangehalte steigt, man also gezwungen ist, trotz des erheblich größeren Wärmeverbrauches eine entsprechend höhere Temperatur zu erzeugen, als im Eisenhochofen. Wie sehr die Erreichung dieses Zieles durch hochgetriebene Winderhitzung und Anwendung dichter Koke befördert werden kann, bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Der Mangan-Hochofenprozeß in seiner gewöhnlichen Form unterscheidet sich aber auch zweitens von dem Eisen-Hochofenprozesse wesentlich durch ein eigentümliches Verhalten der Manganerze gegenüber dem aufsteigenden Kohlenoxydgase. Man pflegt unter den in der Natur vorkommenden Manganverbindungen vorzugsweise die Pyrolusite (Braunsteine), also Mangansuperoxde, MnO_2, für den Hochofenbetrieb zu benutzen. Während nun die niedrigste Oxydationsstufe des Mangans, das Oxydul MnO, nur noch, wie erwähnt, durch festen Kohlenstoff zu metallischem Mangan reduziert werden kann, geben jene höheren Oxydationsstufen einen Teil ihres Sauerstoffgehaltes verhältnismäßig leicht an Kohlenoxydgas ab, sich dabei gemäß der für diese Reduktion angewendeten Temperatur in Mn_2O_3, Mn_3O_4 und MnO umwandelnd, welches letzteres jedoch an der Luft rasch wieder zu Mn_3O_4 oxydiert wird.

Da dem Vf. das Verhalten der Mangansuperoxyde in dieser Beziehung bisher noch nicht mit einer zur Erklärung mancher beim Mangan-Hochofenprozesse auftretender Erscheinungen ausreichenden Gründlichkeit ermittelt zu sein schien, so stellte er eine Reihe von Versuchen zur näheren Beleuchtung desselben an. Als Material für dieselben wurde ein Braunstein benutzt, welcher 81,97 p. c. MnO_2 (entsprechend 51,82 p. c. Mn), 5,03 p. c. Fe_2O_3, übrigens Wasser (2,79 p. c.) und Kieselsäure enthielt. Aus dieser Zusammensetzung des Erzes ergiebt sich, daß der Sauerstoffverlust des vorhandenen Mangansuperoxydes

bei der Umwandlung	in Mn_2O_3	7,54 p. c.
„ „ „	in Mn_3O_4	10,05 „
„ „ „	in MnO	15,07 „

betragen würde; hierzu kommt der Sauerstoffverlust des Eisenoxydes, welcher bei vollständiger Reduktion desselben zu metallischem Eisen sich auf 1,50 p. c. beziffert, obschon eine solche vollständige Reduktion bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen kaum jemals eingetreten sein wird.

Bei diesen Versuchen wurde das Erz vor und nach der Einwirkung des Kohlenoxydes innerhalb eines verschlossenen Wägegläschens gewogen, das verflüchtigte Wasser jedesmal in einem gewogenen Chlorcalciumrohre aufgefangen und durch Wägung bestimmt, und der Sauerstoffverlust des Erzes aus der Gewichtsdifferenz unter Berücksichtigung des gefundenen Wassers ermittelt. Selbstverständlich wurde das angewendete Gas vor dem Hindurchleiten durch das Rohr, in welchem das Erz sich innerhalb eines Schiffchens befand, sorgfältig getrocknet. Ein Vergleich der für die Versuche angewendeten Temperaturen wurde durch Einlegen von Stückchen Zinn, Blei und Zink in das Rohr ermöglicht. Aus einer größeren Zahl von Versuchen erhielt Vf. folgende Durchschnittsresultate:

1. Bei der Einwirkung von reinem Kohlenoxydgase auf das Erz zeigte sich in einer Temperatur von wenig über 200°C. ein plötzliches Erglühen desselben, welches, an dem einen Ende des Schiffchens beginnend, über das ganze Erz hinweg fortschritt und dann alsbald aufhörte. Das vorher schwarze Erz hatte hierbei rotbraune Farbe angenommen; der Sauerstoffverlust betrug 9,4 p. c., also Umwandlung teils in Mn_3O_4, teils in Mn_2O_3. Die Zeitdauer des ganzen Versuches betrug 30 Minuten, die Reduktion selbst beanspruchte nur wenige Sekunden.

2. Nach einstündigem stärkerem Erhitzen bei etwa 400° im Kohlenoxydgasstrome betrug der Sauerstoffverlust 13,64 p. c. Auch wenn man annimmt, daß das vorhandene Eisenoxyd vollständig reduziert worden sei, so ist die Menge des dem Mangan entzogenen Sauerstoffes größer, als der Umwandlung in Mn_3O_4 entsprechen würde; es entstand teilweise MnO. An der Luft nahm das Gewicht des Rückstandes rasch zu; eine Grenze, wo diese Zunahme aufhörte, wurde in diesem Falle nicht ermittelt.

3. Bei Anwendung eines Gases, welches durch Hindurchleiten von atmosphärischer Luft durch dunkelrotglühende Holzkohlen erzeugt worden war und demnach etwa 70 p. c. Stickstoff, 7 p. c. Kohlensäure, 23 p. c. Kohlenoxydgas enthalten haben wird, trat jenes bei dem Versuche 1. bemerkbare Erglühen weniger deutlich ein; die ganze Reaktion verlief langsamer und erfor-

derte eine etwas höhere Temperatur (300—350°). Mehrere gleiche, aber bei verschiedenen Temperaturen bis 440° angestellte Versuche zeigten, daſs mit höherer Temperatur Beschleunigung der Reaktion eintrat. Nach $1^1/_4$ stündigem Erhitzen bei etwa 350—400° (unter Zinkschmelztemperatur) betrug der Sauerstoffverlust 9,0 p. c; nach zweistündigem Erhitzen bei 400° 11,5 p. c., nach vierstündigem Erhitzen bei dieser Temperatur 11,8 p. c. In trockener Luft (über Schwefelsäure) nahm dann das Gewicht des geglühten Erzes rasch wieder zu und blieb konstant, als der Sauerstoffverlust noch 10,7 p. c. betrug (also Sauerstoffaufnahme an der Luft bei der letzten Probe 1,1 p. c.).

4. Bei dem zweistündigen Glühen des Erzes im Luftstrome in der höchsten Temperatur, welche innerhalb eines durch acht Gasbrenner geheizten MUENCKE'schen Verbrennungsofens mit Glasrohr zu erreichen war (ca. 600°C.), betrug der Sauerstoffverlust 4,1 p. c. Die Farbe des Erzes war nur wenig verändert.

In dem unteren Teile des Mangan-Hochofens entsteht ein Gasgemisch, welches erheblich reicher an Kohlenoxyd ist, als das zu dem Versuche Nr. 3 benutzte; denn es enthält auſser dem durch Verbrennung von Kohle mit dem eingeblasenen atmosphärischen Sauerstoffe entstandenen Kohlenoxyd auch diejenige Menge dieses Gases, welche aus der direkten Reduktion des gesamten Manganoxyduls durch festen Kohlenstoff hervorgeht. Die im Ofenschachte niederrückenden Erze begegnen diesem aufsteigenden Gasstrome und werden von demselben allmählich zu Mn_3O_4, schlieſslich zu MnO reduziert. An und für sich wäre nun zwar dieser Vorgang nur förderlich für den Zweck des Hochofenprozesses; mit demselben aber ist eine erhebliche Wärmeentwickelung verbunden, und hierin liegt ein beachtenswerter Unterschied gegenüber der indirekten Reduktion der Eisenerze, bei welcher, wie oben durch Ziffern erörtert wurde, der durch Verbrennung des Kohlenoxydes erhaltene Wärmegewinn annähernd durch den für Zerlegung der Erze notwendigen Wärmeverbrauch wieder ausgeglichen wird. Nach THOMSEN (POGG. Ann. **151**. 211) beträgt die zur Zerlegung des MnO_2 in MnO + O erforderliche Wärme für jedes Atom (16 Gewichtsteile) frei werdenden Sauerstoffes 21 511 W.-Einh., also per Gewichtsteil des letzteren 1344 W.-Einh. Ein Gewichtsteil Sauerstoff aber entwickelt, wenn es $^7/_4$ Gewtle. Kohlenoxydgas verbrennt, 4205 W.-Einh.; der Netto-Wärmegewinn bei jenem Reduktionsprozesse beträgt mithin 4205—1344 = 2861 W.-Einh. und somit beträchtlich mehr, als wenn, wie z. B. vor den Formen des Hochofens, durch dieselbe Menge freien Sauerstoffes Kohle zu Kohlenoxyd verbrannt wird.

Die dadurch hervorgerufene Temperatursteigerung aber muſs um so beträchtlicher sein, als der dem Erze entzogene Sauerstoff nicht, wie der atmosphärische Sauerstoff, einen groſsen Ballast von Stickstoff mit in das Gemenge führt. Einen deutlichen Beweis für diese Temperatursteigerung liefert das oben erwähnte Erglühen der Manganerze bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas (Versuch Nr. 1). (Schluſs folgt.)

Inhalt: Buchner, W., Einwirk. des Alkohols auf die Magenverdauung 249. — Carles, P., Phosphor und Jod im Leberthrane 247. — Casamajor, P., Nachweis von Oleomargarin 252. — Cazeneuve, P., Ausscheidung der Harnsäure bei den Vögeln 248. — Chittenden, R. H., und W. L. Griswold, Verdauende Wirkung des Speichels 250. — Degener, Fabrikabfluſswässer 252. — Flückiger, F. A., und A. Meyer, Strychnos Ignatii 251. — Fremy, E., und Urbain, Pflanzengewebe 243. — Hofmeister, F., Lehre vom Pepton 249. — Hoppe-Seyler, F., Methämoglobin 244. — Hüfner, G., Physikalische Chemie des Blutes 244; Chemie der Galle 247. — Husemann, Th., Ptomaïne 252. — Kissling, R., Chemie des Tabaks 252. — Klinkenberg, W., Stickstoffgehalt der Futtermittel 244. — Krauch, C., Ammenmilch 247. — Ladureau, A., Phosphorsäure in der Ackererde des nördlichen Frankreichs 244. — Landwehr, H. A., Das Mucin von Helix pomatia 243. — Ledebur, A., Mangan-Hochöfen 254. — Lehmann, V., Nachweis von Blei, Silber und Quecksilber bei Vergiftungen 253. — Lenz, W., Prüfung der Sennesblätter 252. — Mayer, A., Wirkung des Labfermentes 249. — Meyer, A., Veratrum album und Veratrum nigrum 252. — Monnier, D., und G. Vogt, Künstl. Darst. der organ. Elementarformen 241. — Nessler, J., und M. Barth, Weinanalyse 252. — Neusser, E., Lehre von den Harnfarbstoffen 244. — Nowak, J., Rauch in gesundheitlicher Beziehung 251. — Parcus, E., Neue Gehirnstoffe 245. — Plugge, P. C., Vergiftung mit Aconitin 250. — Podwissotzki, V., Wirksame Bestandteile des Podophyllins 251. — Reichardt, E., Liquor Stibii chlorati 251; Gesundheitspflege 251. — Reinke, J., Reduzierende Eigenschaften lebender Zellen 245. — Schacht, C., Verhalten der Benzoësorten gegen Kaliumpermanganat 252. — Schneider, A., Darst. des Aconitins 251. — Thudichum, J. L. W., Phrenosin 246; Neue Gehirnstoffe 247. — Virchow, C., Einwirkung des benzoësauren und salicylsauren Natrons auf den Eiweiſsumsatz im Körper 250; Methode der Fleischkontrolle 250. — Vulpius, C., Lösungsmittel für Jodoform 252. — Wassilieff, N. P., Wirkung des Kalomels auf die Gärung 243. — Weigelt, C., Schädlichkeit der Fabrikabwässer für die Fische 251. — Würtz, A., Wirkungsweise der löslichen Fermente 241.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 17. **Chemisches Central-Blatt.** 26. April 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

W. E. Walitzky, Über das *Terpin.* In der Voraussetzung, dafs das Cholesterin das Hydrat eines Kohlenwasserstoffes von der Formel $(C_5H_8)_n$ ist, in welchem 1 oder 2 At. Wasserstoff vielleicht durch Kohlenwasserstoffe anderer Reihen ersetzt sind, hat es Vf. unternommen, die Eigenschaften der Alkohole, mit denen es zu vergleichen ist, genau zu untersuchen. Seine Aufmerksamkeit wurde besonders auf das Terpin gelenkt, über dessen Derivate von verschiedenen Chemikern abwechselnd Mitteilungen gemacht worden sind. Das Terpin wurde in Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt war, bei gewöhnlicher Temperatur gelöst: Für je 10—12 g Terpin nahm man 30 g Schwefelsäure und 30 g Wasser. Es bildet sich an der Oberfläche eine durchsichtige Flüssigkeit ohne wahrnehmbare Erhöhung der Temperatur. Dieselbe wurde zuerst mit Wasser, dann mit Barytwasser und zuletzt mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann im Vakuum über Natron destilliert. Das so erhaltene Produkt destillierte bei gewöhnlichem Luftdrucke zwischen 176,5 und 181,5°, seine Dichte betrug 0,93 bei 0°. Es lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nicht ab, die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{16}$. Es giebt weder mit Salzsäure, noch mit Brom ein krystallinisches Produkt. Durch längeres Erhitzen scheint sich sein Siedepunkt zu erhöhen, wobei es sich etwas verdickt.

Das Terpin löst sich auch in gewöhnlicher kalter Salpetersäure ohne Temperaturerhöhung und ohne Bildung nitroser Dämpfe, wobei derselbe Kohlenwasserstoff entsteht; ebenso wenn man es mit einem Gemenge von 3 Tln. Salpetersäure und 5 Tln. warmem Wasser schüttelt. Unter den Produkten, welche man durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure bei 50—80° erhält, bekommt man gleichfalls denselben Kohlenwasserstoff. Endlich wurde, als man das Terpin in geschlossenen Röhren mit Eisessigsäure auf 200° erhitzte, nach dem Waschen und Destillieren im Vakuum über Natrium gleichfalls derselbe Kohlenwasserstoff erhalten, (Siedepunkt 176,5—181,5°). Ein Essigäther konnte weder durch Erhitzen von Terpin mit Eisessig, noch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf dasselbe erhalten werden.

Um zugleich an den Ursprung dieses Kohlenwasserstoffes, sowie an sein von den gleich zusammengesetzten Körpern abweichendes Verhalten zu erinnern, nennt ihn der Vf. *Terpinen.*

Phosphorpentachlorid reagiert sehr lebhaft auf das Terpin, wenn dasselbe vollständig getrocknet und von seinem Krystallwasser befreit ist. Aus dem Produkte kann Phosphoroxychlorid durch Destillation im Wasserbade abgeschieden werden. Der flüssige Rückstand, in der Kälte mit Wasser und mit verdünnter Natronlauge gewaschen, enthielt eine der Formel $C_{10}H_{16}(HCl)_2$ entsprechende Menge von Chlor. Bei der Destillation über 110° zersetzt sich dieses Produkt unter Entwickelung von Salzsäure. In Röhren mit Wasser und Silberoxyd auf 180° erhitzt, giebt es eine Flüssigkeit, welche kein Chlor mehr enthält.

Der Vf. hat das Terpin nach den Angaben von SAINTE-CLAIRE-DEVILLE und BERTHELOT bereitet, und zwar mit und ohne Agitation; hierbei bemerkte er, dafs durch die

Agitation weder die Ausbeute noch die Schnelligkeit der Bildung erhöht wird und dafs $C_{10}H_{16}(H_2O)_2 + H_2O$ zwischen 100 und 101°, ohne zu schmelzen, sublimiert. (C. r. **94**. 90—92. [9.*] Jan.)

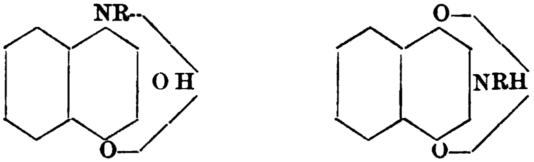
C. **Liebermann** und **Jacobson**, Über *Entstehung und Konstitution des β-Naphtochinons* und einiger seiner Derivate. Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der von LIEBERMANN vor einigen Jahren (**77**. 115) unter dem Titel „Studien in der Naphtalingruppe" veröffentlichten Abhandlung. Sie umfafst folgende Abschnitte: 1. Gewinnung von β-Naphtochinon aus β-Naphtylamin; 2. Gewinnung von (β- und α-) Naphtochinon mittels der Azoverbindungen; 3. Konstitution des β-Naphtochinons; 4. die Anilide der Naphtochinone. Die Resultate lassen sich kurz zusammenfassen.

1. Das β-Naphtochinon ist ein Stellungsisomeres des α-Naphtochinons, seine beiden Sauerstoffe befinden sich in demselben Kerne in der Ortho-α-β-Stellung; das β-Naphtochinon ist daher dem Phenanthrenchinon ähnlich konstituiert.

2. Im β-Acetnaphtalid substituiert die Nitrogruppe, im β-Naphtol die Nitrosogruppe und die Diazogruppe denselben Ortho-α-Wasserstoff; beim α-Naphtol greift die Diazogruppe in die p-α-Stellung ein.

3. Die von β-Naphtochinon abgeleiteten Anilide, Toluide etc. haben die Konstitution (I.)

I. II.



und verhalten sich deshalb wie Säuren; die vom α-Naphtochinon abgeleiteten Isomeren entstehen in gleicher Weise auch aus Oxynaphtochinon und besitzen die Konstitution (II.)

4. Die Umlagerung des β-Naphtochinonanilids, Toluids etc. in die entsprechenden α-Naphtochinonderivate ist das Resultat zweier aufeinander folgender, normal verlaufender Reaktionen. (LIEB. Ann. **211**. 36—84. Jan. Berlin.)

H. **Weidel**, *Beiträge zur Kenntnis der Tetrahydrocinchoninsäure.* Zur Beantwortung der Frage, ob der Eintritt von Wasserstoffen in das Molekül der Cinchoninsäure wenigstens teilweise im Pyridinkerne erfolgt sei, hat der Vf. die Einwirkung von Acetylchlorid und Jodmethyl auf die Tetrahydrocinchoninsäure studiert. Es bildet sich im ersteren Falle ein acetyliertes Produkt, im zweiten Methyltetrahydrocinchoninsäure, welche letztere namentlich mit Säuren (HCl und HJ) schön krystallisierende Verbindungen liefert. Die gestellte Frage ist somit in bejahendem Sinne zu beantworten. Durch Oxydation der Tetrahydrosäure konnte unter keinen Umständen Cinchoninsäure oder Pyridintricarbonsäure erhalten werden, wohl aber lieferte die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber ein Nitrosoprodukt. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure dagegen werden unter Eliminierung von Wasserstoff eine Di- und eine Trisulfocinchoninsäure erzeugt, welche in der Kalischmelze die betreffenden phenolartigen Derivate liefern. Am bemerkenswertesten ist die Reaktion von erhitztem Zinkstaub auf Tetrahydrocinchoninsäure, indem sich dabei nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}NO_2 + H_2 = C_{10}H_9N + 2H_2O$$

eine dem Lepidin isomere Base bildet, welche Cincholepidin genannt wird, da sie bei der Oxydation Cinchoninsäure giebt, identisch mit der aus Cinchonin entstehenden Säure. Der Umstand, dafs die Tetrahydrosäure durch Oxydation nicht in Cinchoninsäure zurückverwandelt werden kann, läfst die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen, dafs der Teil des Cinchonins, welcher nicht zu Cinchoninsäure oxydiert werden kann, einen hydrierten Chinolinkern, statt, wie gewöhnlich angenommen wird, einen substituierten Pyridinkern enthalte. (Wien. Anz. 1882. 13—14. [19.*] Jan. Wien, BARTH'S Lab.; Monatsh. für Chem. **3**. 61—83.)

David Howard und **John Hodgkin**, Über ein *neues Alkaloid der Chinarinde.* (J. Chem. Soc. **41**. 66—68. Febr; C.-Bl. 1882. 121.)

Heinr. Beckurts, *Zur Unterscheidung der Ptomaïne von den Pflanzenalkaloiden.* Der Vf. hat die Angaben von BROUARDEL und BOUTMY (**81**. 472) einer erneuten Prüfung unterworfen, aber nur insoweit, als er das Verhalten der Pflanzenalkaloide gegen Ferridcyankalium studierte, da die reduzierende Wirkung der Ptomaïne von allen Forschern als eine charakteristische Eigenschaft betont worden ist und daher wohl einer erneuten Bestätigung durch Versuche nicht bedarf. Es ergab sich, dafs eine ganze Reihe von Al-

kaloiden das Eisensalz gleichfalls reduzieren, und dafs daher diese Reaktion als eine unterscheidende zwischen Pflanzengiften und Ptomaïnen nicht angesehen werden kann. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 104—6. 27. Febr. [Nov. 1881.] Braunschweig.)

8. Technische Chemie.

Heinr. Rössler, *Versuche zur Beseitigung und Verwertung von schwefelsauren und schwefligsauren Gasen.* (Pol. Journ. **242**. 278—87. Ende Nov. 1881.)

G. Lunge und **H. Enz**, *Entwickelung von Salzsäure aus Chlorcalcium.* Um der Lösung des Problems, die in den Chlorcalciumrückständen der Technik verloren gehenden Mengen von Chlor wieder zu gewinnen, näher zu treten, hat G. Lunge von H. Enz die ehemals von Pelouze und neuerlich wieder von Solvay in Angriff genommene Methode der Zersetzung des Chlorcalciums durch überhitzten Wasserdampf unter Beimengung von Kieselsäure, Thonerde u. dergl. durch einige Versuche prüfen lassen. Die Substanz wurde mehrere Stunden lang in einem Schiffchen von Porzellan erhitzt, welches nahe an einem Ende eines Berliner Porzellanrohres angebracht war, während in das andere Ende Wasserdampf eingeleitet wurde, der schon vorher in einem Messingrohre durch Erhitzen getrocknet war und in dem Porzellanrohre noch stärker überhitzt wurde. Das ganze Rohr wurde durch Koks in einem gut ziehenden Ofen auf helle Rotglut gebracht. An dem jenem Schiffchen näheren Ende war es mit einem leeren, mit einer Kältemischung umgebenen Kölbchen zur Abkühlung der Gase verbunden, das wieder mit zwei Halbnormalammoniak enthaltenden Flaschen verbunden war. Nach Beendigung des Versuches wurde durch Rücktitrieren die Menge der entwickelten Salzsäure ermittelt. (Pol. J. **243**. 161—62. Ende Jan.)

Gröger, Über die *Entglasung des Glases.* Vf. unternahm auf Veranlassung von Zulkowsky die Untersuchung eines aus der Fabrik der österreichischen Glashüttengesellschaft zu Aufsig stammenden entglasten Flaschenglases, welches daselbst in Wannenöfen dargestellt wird. Dasselbe bestand aus krystallinischen, radialfaserigen, kugeligen Massen, die einen Durchmesser bis zu 5 cm besafsen, eine matt grünlichweifse Färbung zeigten und in die vollkommen durchsichtige, tief grün gefärbte Grundmasse eingebettet waren. Die Analyse ergab folgende Prozentzahlen für:

	das Entglaste	die Grundmasse	Differenz
Kieselsäure . .	63,79	64,39	—0,60
Thonerde . .	7,73	7,42	+0,31
Eisenoxydul . .	1,39	1,39	+0,00
Manganoxydul . .	2,49	2,47	+0,02
Kalk . . .	13,38	12,81	+0,57
Magnesia . . .	0,61	0,73	—0,12
Natron . . .	9,76	9,78	—0,02
Kali	1,52	1,45	+0,07.
	100,67	100,44.	

Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung ist also ein sehr geringer, so dafs dadurch die Angaben von Pelouze, wonach die entglasten Gläser mit den Glasmassen, aus welchen sie entstanden sind, gleiche Zusammensetzung haben, bestätigt werden. Zugleich wird dadurch die Behauptung von Benrath, nach welcher das entglaste Glas stets, wenn auch nur ganz unbedeutend, mehr Kieselsäure enthalte als die Grundmasse, widerlegt, wie dies bereits durch die Analysen von Terreil (1858) und Wieser (1872) geschehen ist.

Das entglaste Glas ist etwas härter als die Grundmasse, weil diese von jenem schwach geritzt wird; beider Härte liegt jedoch zwischen der des Feldspates und Quarzes. Die Dichte vorliegenden entglasten Glases ist bei 15°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, 2,574, die der Grundmasse 2,581. Die Grundmasse ist weit leichter schmelzbar als der entglaste Teil, indem ein scharfkantiger, etwa 2 mm dicker Splitter von jener, in den Rand der Flamme eines Bunsen'schen Brenners gehalten, sogleich am Ende zu einer Kugel schmolz, während ein gleich dicker Splitter von dem entglasten Teile ziemlich lange an derselben Stelle der Flamme erhitzt werden mufste, bis die Kanten sich abrundeten.

Vf. machte nun die Beobachtung, dafs das Entglaste durch Salzsäure zum grofsen Teile aufgeschlossen wird, während dies bei der Grundmasse nicht der Fall ist. Zwei Versuche ergaben, dafs von ersterem 0,5 mal mehr gelöst wird, als von letzterem. Dieser charakteristische Unterschied führte von selbst auf die Idee, das dafs entglaste Glas aus zwei Teilen bestehe: einem, der durch Salzsäure aufschliefsbar ist, einem zweiten, der durch dieselbe nicht oder nur wenig angegriffen wird. Daher schien es lohnend, die

Analyse des Entglasten in folgender Weise auszuführen: Das entglaste Glas wurde mit konzentrierter Salzsäure unter häufigem Umrühren in der Kälte 12 Stunden digeriert, sodann das Ganze eingedampft und längere Zeit bei 110° getrocknet, um die Kieselsäure abzuscheiden. Die vorher mit konzentrierter Salzsäure befeuchtete Masse wurde mit Wasser aufgenommen und abfiltriert, der Rückstand gewaschen und in einer geräumigen Platinschale zweimal mit einer überschüssigen Menge einer konzentrierten Lösung von Natriumcarbonat ausgekocht, um die abgeschiedene Kieselsäure in Lösung zu bringen. Der ungelöst gebliebene Rückstand, nach dem Waschen und Trocknen gewogen, betrug 77 p. c. der angewendeten Menge entglasten Glases. Die als Natriumsilicat in Lösung gegangene Kieselsäure wurde auf gewöhnliche Weise abgeschieden und gewogen. Das Filtrat von der mit Salzsäure teilweise zersetzten entglasten Masse benutzte man zur Bestimmung der in Lösung gegangenen Metalloxyde. Es ergaben sich, indem alle gefundenen Werte auf die angewendete Menge ursprünglicher Substanz bezogen wurden, folgende Zahlen:

	Ungelöstes	Gelöstes	im ganzen
Kieselsäure . .	51,70	11,90	63,60
Thonerde . . .	7,29	0,25	7,54
Eisenoxydul . .	1,45	0,26	1,71
Manganoxydul . .	2,01	0,06	2,07
Kalk	4,50	8,84	13,34
Magnesia . . .	0,56	0,30	0,86
Natron . . .	8,70	0,81	9,51
Kali	0,99	0,08	1,07
	77,20	22,50	99,70,

also dasselbe Resultat wie oben. Die prozentische Zusammensetzung des ungelöst gebliebenen Teiles ergiebt sich durch Multiplikation der gefundenen Zahlenwerte mit (100 : 77,2 =) 1,2953 zu: SiO_2 66,97, Al_2O_3 9,44, FeO 1,88, MnO 2,60, CaO 5,83, MgO 0,73, Na_2O 11,27, K_2O 1,28; ebenso die des gelösten Teiles durch Multiplikation mit (100 : 22,5 =) 4,4444 zu: SiO_2 52,89, Al_2O_3 1,12, FeO 1,16, MnO 0,27, CaO 39,30, MgO 1,33, Na_2O 3,57, K_2O 0,36.

Das Äquivalentverhältnis der Basen zur Kieselsäure in vorliegendem entglasten Glase ist 1 : 1,697, in dem bei der Behandlung mit Salzsäure unaufgeschlossenen Teile 1 : 2,011 und in dem aufgeschlossenen Teile 1 : 1,053. Der aufgeschlossene Teil ist also ein Monosilicat.

Ein Blick auf die oben angeführte prozentische Zusammensetzung des Aufgeschlossenen zeigt ferner, daſs bei der Behandlung mit Salzsäure groſse Mengen von Kalk, hingegen die übrigen Metalloxyde in ganz untergeordnetem Maſse in Lösung gegangen sind, so daſs man zu sagen berechtigt ist: die Salzsäure habe hauptsächlich nur Calciummonosilicat, CaO,SiO_2, gelöst (resp. aufgeschlossen). Das krystallisierte Individuum im entglasten Glase bestände sonach aus Calciummonosilicat, das in eine amorphe Glasmasse eingebettet ist.

Daſs auſser Kalk auch noch andere Metalloxyde in Lösung gegangen, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, daſs in sehr fein gepulvertem Zustande alle Gläser von Säuren etwas angegriffen werden; daſs ferner das Verhältnis der Basen zur Kieselsäure ein wenig kleiner gefunden wurde als 1 : 1, nämlich 1 : 1,053, kann davon herrühren, daſs beim Auskochen der abgeschiedenen Kieselsäure mit Natriumcarbonatlösung auch etwas Kieselsäure von dem ungelöst gebliebenen Glase in Lösung gegangen ist. Zieht man also von dem aufgeschlossenen Teile die Menge des darin enthaltenen CaO,SiO_2 ab und addiert die noch bleibenden geringen Mengen Basen und Kieselsäure zu den entsprechenden Mengen in dem unaufgeschlossen gebliebenen Rückstande, so würde sich die Zusammensetzung des vorliegenden entglasten Glases ergeben zu: 18,32 p. c. CaO,SiO_2 und 81,68 p. c. amorpher Glasmasse enthaltend: 66,51 p. c. SiO_2, 9,27 Al_2O_3, 2,10 FeO, 2,54 MnO, 5,53 CaO, 1,06 MgO, 11,68 Na_2O, 1,31 K_2O.

Benrath (1872) glaubte auf Grund seiner Versuche, nach welchen bei der Behandlung der Gläser mit einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge Fluſssäure ein Rest unzersetzt zurückbleibt, der reicher an Kieselsäure ist als die angewendete Substanz, den Schluſs ziehen zu dürfen, daſs der krystallinische Teil im entglasten Glase aus krystallisierter Kieselsäure bestehe; daſs dies wenigstens bei Kalknatrongläsern niemals der Fall ist, hat O. Schott (1875) durch seine interessanten mikroskopischen Untersuchungen der verschiedenen Entglasungsprodukte gezeigt, indem die abgeschiedenen Krystalle nicht die Krystallform des Quarzes oder Tridymits, sondern die des Calciumsilicates (Wollastonits) besitzen. Auch die Unrichtigkeit der Voraussetzung Benrath's, daſs bei der Behandlung mit Säuren (Fluſssäure) der amorphe Teil des entglasten Glases stärker angegriffen werde als der krystallisierte, hat O. Schott dargethan, indem unter dem Mikros-

kope gerade die Krystalle angegriffen, die amorphen Teile aber unverändert erschienen. Es stimmen also die Resultate, die Vf. auf chemischem Wege gefunden, mit denen, welche SCHOTT durch mikroskopische Untersuchung erhielt, überein. Dadurch werden auch die Angaben der Glasfabrikanten bestätigt, nach welchen Gläser mit gröfserem Kalkzusatze besonders leicht entglasen.

Dafs schliefslich das entglaste Glas dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die umgebende Grundmasse, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dafs das Auskrystallisieren des Calciumsilicates aus einer zähflüssigen teigigen Masse erfolgt, so dafs ein Austausch der Mutterlauge (wenn man so sagen darf) mit der umgebenden noch nicht entglasten geschmolzenen Glasmasse nicht oder nur in sehr geringem Mafse erfolgen kann. Es haftet daher nach dem Erstarren jedem Krystalle, der überdies von mikroskopischer Kleinheit ist, die Mutterlauge an, aus welcher er sich ausgeschieden, und eine Analyse des so entstandenen entglästen Glases mufs dieselbe Elementarzusammensetzung nachweisen wie vor der Entglasung.

Somit ergiebt sich als Resultat dieser Arbeit, dafs die Entglasung nicht, wie PELOUZE angenommen, nur eine molekulare Änderung, wie etwa die Verwandelung der amorphen arsenigen Säure in die krystallinische Modifikation sei, sondern auf einer Entmischung der Glasmasse beruhe, dafs speziell bei den Kalknatrongläsern ein Auskrystallisieren von Calciummonosilicat erfolge. Dieses Ergebnis wirft zugleich Licht auf die Natur des Glases; denn wenn das Calciumsilicat beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Glasmasse auskrystallisiert, so mufs es als solches in der Glasmasse gelöst gewesen sein, wodurch die schon öfter ausgesprochene Ansicht, dafs die Gläser nicht als chemische Verbindungen, sondern als Lösungen krystallisierter Silicate in amorphen, also gewissermafsen als Legierungen zu betrachten seien, viel an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Dieser Vorgang der Entglasung steht nicht vereinzelt; er findet z. B. ein Analogon in dem Pattinsonieren, das man als eine Entmischung einer Bleisilberlegierung bezeichnen mufs, indem sich aus derselben, wenn sie auf einer bestimmten Temperatur erhalten wird, festes Blei in Krystallen ausscheidet, während eine Bleisilberlegierung in geschmolzenem Zustande so zu sagen als Mutterlauge zurückbleibt. (Polyt. Journ. **242**. 297—302. Ende Nov. [Okt.] 1881. Brünn.)

G. Wagener, Über die *Berechnung der Glassätze und die Natur des Glases.* (Pol. Journ. **243**. 66—70 und 152—56. Tokio.)

G. Lunge und **G. Billitz,** *Zersetzung von Schwefelcalcium durch Chlorcalcium.* Bekanntlich hat AARLAND vorgeschlagen, das SCHAFFNER-HELBIG'sche Schwefel-Regenerationsverfahren dadurch billiger zu machen, dafs an Stelle des Chlormagnesiums zur Zersetzung des Sodarückstandes Chlorcalcium angewendet wird. Dem gegenüber steht aber die Angabe von RICKMANN (Chemiker-Ztg. 1880. 254), wonach durch anhaltendes Kochen frischer Rückstände von der Pottaschenschmelze (nach LEBLANC) mit konzentrierter Chlorcalciumlösung nicht die geringste Zersetzung erzielt werden konnte. Es schien wünschenswert, weitere Versuche zur endgültigen Entscheidung der Sache zu machen, welche BILLITZ angestellt hat.

Durch Glühen von 2 Tln. Kalkhydrat mit 1 Tl. Schwefel im verschlossenen Tiegel wurde ein Pulver erhalten, das nach jodometrischer Analyse 52,6 p. c. CaS enthielt. Dieses wurde mit verschiedenen Mengen von Chlorcalcium in konzentrierter Lösung in einem Kölbchen auf dem Wasserbade so lange erhitzt, als noch deutliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu bemerken war, der Rückstand dann stark verdünnt und wieder mit Jod titriert. Folgendes waren die Resultate:

Nr.	Angewendet: Rohes Schwefelcalcium	Angewendet: $CaCl_2$	Zeit des Kochens	Unzersetztes CaS
1	3,23 g	4,93 g	24 Stdn.	50,0 p. c.
2	3,27	9,90	36	47,0
3	3,27	19,98	45	23,5
4	3,27	24,65	53	11,7

Es gelingt also in der That, durch Kochen mit einem sehr grofsen Überschusse von Chlorcalcium, aber erst nach längerer Zeit, den gröfsten Teil des Schwefelcalciums zu zersetzen. Bei einem Gegenversuche stellte es sich jedoch heraus, dafs schon durch 55 stündiges Erhitzen von Schwefelcalcium mit Wasser ohne Zusatz von $CaCl_2$ mehr als die Hälfte des CaS zersetzt wurde, indem nur 47,0 p. c. davon wieder erhalten wurden. Immerhin waren in derselben Zeit bei Gegenwart von viel $CaCl_2$ nur 11,7 p. c. CaS zurückgeblieben (Versuch 4); die Zersetzung wurde also durch das Chlorcalcium erheblich gefördert. Um

die Einwirkung des Chlorcalciums zu verstehen, kann man vielleicht annehmen, daſs bei dessen Gegenwart zuerst ein Oxychlorid entsteht, nämlich nach der Gleichung:

$$CaS + CaCl_2 + H_2O = H_2S + CaO,CaCl_2.$$

Wenn nun auch obige Versuche beweisen, daſs AARLAND's Vorschlag nicht so ganz grundlos war, als man nach RICKMANN denken sollte, so ermutigen sie doch keineswegs zu der Hoffnung, daſs derselbe in der Praxis erfolgreich sein wird. Die lange Zeit der Behandlung und die dadurch bedingte groſse Verdünnung des Schwefelwasserstoffes sprechen dagegen.

Auf schwefligsauren und thioschwefelsauren Kalk oder Polysulfide wurde bei den Analysen keine Rücksicht genommen, da dies für die Feststellung der Wirkung des Chlorcalciums nicht wesentlich erschien und es sich ja nicht um eine wissenschaftlich genaue Verfolgung des Vorganges handelte, welche unter den vorliegenden Umständen der Mühe nicht zu lohnen schien. (Polyt. Journ. **243.** 159—60. Ende Jan. Zürich.)

G. Lunge und **V. Villavecchia,** *Zersetzung von Natronsalpeter durch Thonerde.* Diese Reaktion ist schon von GLAUBER im J. 1864 benutzt, dann von R. WAGNER i. J. 1865 zur Fabrikation von Soda vorgeschlagen und im J. 1866 von NEWTON in England für denselben Zweck patentiert worden. Es entweicht ein Gemenge von nitrosen Dämpfen und Sauerstoff, aus welchem in bekannter Weise unter Beihilfe von Wasser Salpetersäure regeneriert werden muſs; im Rückstande bleibt Natriumaluminat, aus welchem man durch Kohlensäure Natriumcarbonat und regenerierte Thonerde darstellt. Der Erfolg des Verfahrens hängt augenscheinlich wesentlich davon ab, daſs 1. die Zerlegung des Salpeters vollständig ist, 2. der weitaus gröſste Teil der Salpetersäure regeneriert wird, 3. die Temperatur und Zeitdauer der Reaktion nicht zu hoch und mithin die Ausgabe für Brennmaterial eine mäſsige ist, 4. die Gefäſse nicht so sehr angegriffen werden. Hierauf bezügliche Versuche hat VILLAVECCHIA angestellt.

Die angewendete Thonerde (käufliches Hydrat) enthielt 0,3 p. c. Wasser über die theoretische Menge, ein wenig Natron und nur Spuren von Eisen. Der Natronsalpeter enthielt nur Spuren von Chlorid und Sulfat. Bei den Vorversuchen zeigte es sich, daſs Gefäſse von Platin, Eisen und Glas zu stark angegriffen werden, um damit arbeiten zu können. Berliner Porzellan widerstand besser; doch konnte man auch hier jedes Gefäſs nur zu einem Versuche benutzen. Bei einigen der Versuche wurde nur auf die Bildung von Natriumaluminat, bei anderen auch auf die Regeneration der Salpetersäure geachtet. Im ersteren Falle wurde im Porzellantiegel $^1/_2$ bis 1 Stunde über dem Gebläse geglüht, die Masse mit Wasser gekocht, filtriert, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, das ausfallende Thonerdehydrat abfiltriert und die klare Lösung mit Normalsalzsäure titriert. Wenn hierbei die Thonerde nicht vorher entwässert wurde, so trat starkes Überschäumen ein. Es stellte sich bald heraus, daſs die von der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 6NaNO_3 = Al_2(ONa)_6 + 6NO_2 + 3O$$

geforderte Menge Thonerde viel zu gering zur Zersetzung des Salpeters ist; wenn man mehr nahm, so wurde dabei zugleich die Masse weniger flüssig und das Überschäumen hörte auf. Über 2 Mol. Al_2O_3 auf 6 $NaNO_3$ hinauszugehen, erwies sich als nicht vorteilhaft, indem die Zersetzung von dem bei jenem Verhältnisse erhaltenen Maximum (85 p. c.) wieder herabging. Wenn man während der Arbeit umrühren könnte, was bei kleinen quantitativen Versuchen nicht gut thunlich ist, würde die Zersetzung jedenfalls vollständiger und wohl auch mit geringerem Überschusse von Thonerde vor sich gehen.

Bei den Versuchen zur Regenerierung der Salpetersäure wurde das Gemisch in ein Porzellanschiffchen gebracht und in einem böhmischen Glasrohre mittels eines Verbrennungsofens möglichst hoch erhitzt, indem an einem Ende des Rohres ein langsamer Strom von Luft eingeleitet wurde und am anderen Ende das Gasgemenge durch passende, zur Verteilung des Gases dienende Röhren in mit Wasser beschickte Absorptionsflaschen eintrat. Es gelang dabei, bis 89 p. c. der frei werdenden Salpetersäure in den Vorlagen zu erhalten; ohne Zweifel würde bei vollkommneren Vorrichtungen mehr wiedergewonnen worden sein, wie ja bei den analogen Versuchen von SCHAEPPI mit Natriumnitrat und Calciumcarbonat bis 93 p. c. gewonnen worden waren. Da im Glasrohre nicht bei so groſser Hitze wie im Porzellantiegel über dem Gebläse gearbeitet werden konnte, so ging auch die Zersetzung des Salpeters nicht so weit. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate der vollständig durchgeführten Versuche:

Nr.	Angewendet Al_2O_3	Angewendet $NaNO_3$	Umwandlung von $NaNO_3$ in Na_2CO_3	Wiedererhaltene Al_2O_3	Regenerierte Salpetersäure
1	1 Mol.	6 Mol.	66 p. c.	—	—
2	1	6	71	—	—
3	1½	6	79	—	—
4	2	6	85	—	—
5	2	6	80	92 p. c.	61 p. c.
6	2	6	73	94	73
7	2	6	79	92	89

Zu weiteren Versuchen, die bei zweckmäfsigerer Einrichtung wohl bessere quantitative Resultate nach allen Richtungen hin ergeben würden, fühlt Vf. sich nicht ermutigt, da ihm die Schwierigkeit, im kleinen wie im grofsen Mafsstabe passende, dem Angriffe des schmelzenden Salpeters auf die Länge widerstehende Gefäfse darzustellen, vor der Hand zu grofs erscheint. Sollte sie gelöst werden, so wäre jedenfalls auch das oben erwähnte, früher untersuchte Verfahren der Zersetzung von Natronsalpeter mit Calciumcarbonat ausführbar und wäre demjenigen mit Thonerde aus mehrfachen Gründen vorzuziehen. (Polyt. Journ. **243.** 157—59. Ende Jan. Zürich.)

G. Lunge und **R. Schoch,** *Zersetzbarkeit von Natriumsulfat durch Calciumcarbonat.* Nach einem französischen Patente von Pongowski (Nr. 94531 vom 27. März 1872) sollen Alkalisulfate mit einer Lösung von Calciumdicarbonat schon in der Kälte sich in Calciumsulfat und Alkalidicarbonat umsetzen. Man solle Alkalisulfatlösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge Calciumcarbonat mengen und einen Strom Kohlensäuregas einleiten. Schoch hat dies versucht und Natriumsulfat mehrmals mit höchst fein gepulvertem Marmor bis zur dreifachen theoretischen Menge und mit Kohlensäuregas bis zehn Stunden lang behandelt, ohne dafs sich die geringste nachweisbare Menge Alkalicarbonat gebildet hätte. Nach dem Filtrieren der Lösung, Kochen zur Zersetzung des Calciumcarbonates und abermaligem Filtrieren wurde schon durch den ersten Tropfen Salzsäure saure Reaktion hervorgerufen. Obiges Verfahren ist demnach, so weit es aus der Beschreibung entnommen werden kann, als unmöglich zu erklären. (Polyt. Journ. **243.** 157. Ende Jan. Zürich.)

F. Gautier, Über die *Festigkeit des Eisens und Stahles bei Temperaturen unter Null.* (Génie civil 1881. 481; Polyt. Journ. **242.** 288—89. Nov. 1881.)

J. Garnier, *Reinigung von arsenhaltigem Kupfer.* Wenn man nach den gebräuchlichen Methoden das arsen- und antimonhaltige Kupfer in einem mit kieselhaltigem Futter versehenen Ofen affiniert, so sind die dabei entstehenden Schlacken aufserordentlich kieselsäurereich, also sauer, und können deshalb leicht Unreinigkeiten in sich aufnehmen, welche durch Oxydation zu Basen werden können; dagegen nehmen sie schwer oder gar nicht Säuren, wie Arsen- und Antimonsäure, in sich auf. Die Abscheidung des ersteren aus dem Kupfer ist deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft und es genügen 2 p. m. Arsen, um das Kupfer geringwertig zu machen. Das Verfahren, welches der Vf. in den Hüttenwerken von J. J. Laveissière und Sohn zu Deville bei Rouen seit längerer Zeit praktisch ausübt, besteht darin, ein basisches Futter aus Kalkbruchstücken und Teer herzustellen nach dem Verfahren von Riley und Thomas Gilchrist. Da dieses Futter aber durch Einwirkung der arsenigen Säure und anderer Säuren sehr bald zerstört werden würde, so stellt Vf. vor jeder Operation ein falsches Futter aus Kalkstein und Braunstein her, welches während des Schmelzens seine Kohlensäure und einen Teil des Sauerstoffes abgiebt; diese Gase durchdringen die halb geschmolzene Masse, blähen dieselbe auf und wirken oxydierend; sobald dann das Bad hinreichend heifs geworden ist, steigen der Kalk und das Manganoxydul in demselben empor und lösen die darin enthaltene Arsensäure, welche zum allergröfsten Teile in die Schlacke übergeht; trotzdem behält das Bad noch ungefähr 20 p. c. des ursprünglichen Arsens. Um auch diese letzten Spuren noch zu beseitigen, läfst man das Kupfer unter Zutritt von Luft teigig werden und schmilzt es dann unter neuem Zusatze basischer Flufsmittel bis zur völligen Reinigung noch ein- oder zweimal. Folgende Resultate wurden erhalten:

Kupfer vor dem Schmelzen . .	0,789 p. c. As	in 0,320 Fe
Nach dem ersten Schmelzen . .	0,141 „ „	in 0,022 „
„ zweiten Schmelzen . .	0,113 „ „	Spuren
„ dritten Schmelzen . .	0,023 „ „	„

(C. r. **93.** 1148—49. [26.*] Dez. 1881.)

F. Weil, *Direkte Verkupferung von Gufseisen und Stahl.* Diese vom Vf. vor einer längeren Reihe von Jahren (**65.** 746) angegebene Methode hat die Hoffnung, welche man daran knüpfte, bestätigt. Die verkupferten Gegenstände haben sehr gut dem Einflusse der Zeit und Witterungsverhältnisse widerstanden. Die Homogenität des Kupferüberzuges giebt den eisernen Gegenständen den Wert der Bronze. Die organo-alkalischen Bäder, welche dazu benutzt werden, gewähren im Vergleiche mit den in der Elektrochemie gebrauchten alkalischen Bädern erhebliche Vorteile. An Stelle der Cyanide, welche nicht nur für die Arbeiter gefährlich, sondern auch teuer sind, werden organische Säuren oder Glycerin angewendet, deren Preis ein mäfsiger ist und welche überdies den Vorzug haben, sich nicht zu zersetzen. Die Bäder verlangen auch keine Erneuerung der organischen Substanz und können ununterbrochen benutzt werden, vorausgesetzt, dafs man fortwährend die nötigen Mengen von Kupferoxyd hinzugiebt. Endlich beruht ein nicht zu unterschätzender Vorzug auch darin, dafs die organischen Flüssigkeiten infolge der Leichtigkeit, mit der sie das Eisenoxyd lösen, ohne das Eisen selbst anzugreifen, die Reinigung der zu verkupfernden Stücke sehr erleichtern, da das Bad selbst zuerst die Beseitigung des Oxydes und dann erst die Verkupferung bewirkt.

Die Verkupferung kann auf drei verschiedene Weisen ausgeführt werden, je nach den örtlichen Verhältnissen, den Dimensionen und den verschiedenen Zwecken der Gegenstände. Das erste Mittel besteht darin, die Stücke mittels Zinkdrähten in das Bad hinein zu hängen. Die Verkupferung erfolgt sofort und schützt das darunter befindliche Metall vor dem Angriffe der Säuren. Je nach der Alkalinität des Bades und der Bestimmung der zu verkupfernden Objekte ist für die Vollendung der Arbeit eine Zeit von einigen Minuten bis zu einigen Stunden nötig.

Das zweite Mittel, welches mit grofsem Erfolge zum Verkupfern von Kandelabern in einer grofsen Stadt benutzt worden ist, besteht darin, poröse Gefäfse in das Bad zu hängen, welche mit Natronlauge gefüllt sind. In diese werden Zinkplatten getaucht, welche man mit den Gegenständen durch dicke Kupferdrähte verbindet. Die Lauge kann immer wieder benutzt werden, denn wenn sie fast mit Zink gesättigt ist, wird sie mit Schwefelnatrium versetzt, wodurch sie unter Abscheidung von weifsem Schwefelzink wieder kaustisch wird. Letzteres hat einen guten Kaufpreis.

Das dritte Mittel endlich, welches Vf. im J. 1869 angewendet hat, besteht in der Anwendung einer dynamo-elektrischen Maschine.

Die Bäder verlangen, wie gesagt, nur einen zeitweiligen Zusatz von Kupferoxyd. Um die Menge desselben zu bestimmen, versetzt man 10 ccm des erschöpften Bades mit 30 bis 40 ccm reiner Salzsäure, erhitzt und titriert die gelbe Flüssigkeit bis zur vollständigen Entfärbung mit Zinnchlorür. (C. r. **93.** 1018—19. [12.*] Dez. 1881.)

Mignon und **Rouart,** Über *Verkupferung von Gufseisen.* Die Vff. machen darauf aufmerksam, dafs ihre Methode der Verkupferung, sowie sie zu Val d'Osne in Ausführung gebracht wird, sich wesentlich von der oben beschriebenen von Weil unterscheidet, insofern sie mit sauren Lösungen arbeiten, und zwar mit der Lösung eines organischen Kalium-Kupferdoppelsalzes. Bei Weil ist der Zusatz der organischen Säure nur Nebensache, bei der Methode der Vff. bildet er die Basis des ganzen Systemes; beide Verfahrungsarten sind also vollständig verschieden voneinander. (C. r. **94.** 63. [9.*] Jan.)

Th. Petersen, Über den *Tripolith,* Ersatzmittel für Gips und Cement. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2361—64. 14. Nov. [6. Okt.] 1881.)

H. W. Wiley, Die *Drehungswirkung der Glykose und des Traubenzuckers des Handels.* (Sugar cane Nr. 147. 148; Z. d. V. für R.-Z.-Ind. **18.** 919—30. Dez. 1881.)

Ant. Belohoubek, *Bericht über die Untersuchung von Rübenprefslingen und von ausgelaugten Rübenschnitzeln.* (Listy chem. **6.** 65—70. Dez. 1881.)

F. Schiller, *Aussüfsen von Saturationsschlamm.* Vf. versuchte den Saturationsschlamm in ähnlicher Weise auszusüfsen, wie das Aussüfsen der Rübe im Scheibler'schen Apparate zur Bestimmung des Saftgehaltes geschieht. Es wurden zunächst 100 g Schlamm mit 200 ccm Alkohol verrieben, dann abfiltriert, das Filtrat mit 100 ccm Wasser verdünnt und der Alkohol daraus abdestilliert. Die so erhaltene Zuckerlösung gab folgende Werte: Saccharum.: 4,4; Polaris.: 3,4; Diff.: 1,0; Quot.: 77,2. — Noch bessere Resultate gab trockener Schlamm. Im Scheibler'schen Apparate war das Auslaugen schwieriger und unvollständiger. Derselbe Schlamm, der nach obiger Methode eine Lösung von 3,8 p. c. Zucker pro 100 g Schlamm lieferte, gab im Scheibler'schen Apparate nur 2,1 p. c. Zucker. Der erstere Versuch dauerte überdies nur 1 Stunde, der letztere 3 St.; auch der Reinheitsquotient war dort günstiger als hier. — Ein weiterer Versuch betraf das Auslaugen mit Wasser, das aus dem Filtrate wieder verdunstet und kondensiert auf den Schlamm zurückgeführt wurde. In 6 Stunden wurde so 1 kg trockener Schlamm mittels 100 ccm Wasser am Filter ausgelaugt. Die auf 200 ccm verdünnte Lösung gab: Saccharum.: 36,0; Polaris.: 24,0; Diff.: 12,0; Quot.: 66,6. — Derselbe Schlamm gab im

SCHEIBLER'schen Apparate mit Wasser nach $1^1/_2$ stündiger Behandlung 100 ccm Lösung von Saccharum.: 2,60; Polaris.: 1,62; Differ.: 0,98; Quot.: 62,3. — Vf. hält diese Elutionsmethode bei Anwendung entsprechender Apparate für die Praxis geeignet. (Listy chem. **6.** 47—49. Nov. 1881.)

C. Scheibler, *Technik des Verfahrens zur Darstellung von Strontianzucker aus Melasse und Syrup.* Vf. giebt eine ausführliche Beschreibung, für welche er ein D. Patent erhalten hat; er bespricht 1. die Erzeugung des Strontiumsaccharates in den Melasselösungen; 2. die Trennung des Strontiumsaccharates von der Nichtzuckerlauge; 3. die Zerlegung des Saccharates in Strontiankrystalle und strontianhaltige Zuckerlösung durch Abkühlung in den Kühlräumen; 4. die Trennung der in den ausgekühlten Massen vorhandenen Strontiankrystalle von der strontianhaltigen Zuckerlösung; 5. die Saturation der strontianhaltigen Zuckerlösung mit Kohlensäure. Die Abscheidung des kohlensauren Strontians durch Filterpressen und die Nachsaturation; 6. die Verarbeitung der gewonnenen Säfte von den Filterpressen auf Füllmasse; 7. die Saturation der bei der Operation Nr. 2 gewonnenen Nichtzuckerlaugen mit Kohlensäure zur Wiedergewinnung des darin enthaltenen Strontians. Verwertung der strontianfreien Nichtzuckerlaugen. 8. Brennen des Strontianits und der Ziegel aus SrO_3 zur Gewinnung von Ätzstrontian. Das Löschen des Ätzstrontians behufs Gewinnung von krystallisiertem Strontianhydroxyd, $Sr(OH)_2 + 8H_2O$. Endlich giebt er in einem Rückblicke eine zusammenfassende Darstellung, sowie eine Übersicht des Zusammenhanges der Operationen bei dem Strontianverfahren. (SCHEIBL. Neue Ztschr. f. R.-Z.-Ind. **8.** 2—11. 4. Jan.)

J. Nessler, *Einfluſs der Trester auf den Wein* und über *Beerfässer.* Bleiben Hülsen und Kerne von gesunden reifen Trauben einige Zeit mit Most in Berührung, so erhält der Wein mehr Weingeschmack und wird weniger leicht zäh und schleimig. Um Wein mit den Hülsen schwarzer Beeren rot zu färben, muſs die Temperatur des Weines 15 bis 17°C. betragen. Faule (nicht edelfaule) Trauben können ein Braunwerden sowohl des Weiſs- wie auch des Rotweines verursachen und haben solche Weine die Eigenschaft, immer wieder trübe zu werden. Faule Trauben und vermoderte Hülsen, sowie schlechte Fässer und Ständer fällen den roten Farbstoff und machen Rotweine blaſs. Durch die Kohlensäure-Entwickelung der Gärung werden die Trester an die Oberfläche gehoben; hier in Berührung mit der Luft tritt Essigsäurebildung ein, welche die Gärung verzögert, das Schleimig- (Zäh-) werden des Weines befördert und den Säuregehalt erhöht. Beim allzu langsamen Keltern der Trauben erhitzen sich die Trester unter Bildung von Essigsäure, welche die vorhin genannten Übelstände mit sich bringt. Eine günstige Wirkung kann das Übergieſsen der Trester mit Wein jedoch in folgenden Fällen haben: Bei Wein, der trübe ist und durch die gewöhnlichen Schönungsmittel nicht klar gemacht werden kann; bei Wein, aus welchem ein zugesetztes Schönungsmittel sich nicht abgesetzt hat; bei Wein, der durch Kuhnenbildung schwach und fade geworden ist; bei zähem Weine; bei schwarz werdendem und schwarz gewordenem Weine; bei Wein mit Faſs- und sonstigem Beigeschmacke; bei Wein, der einen Stich hat; bei Wein, der beim Ablassen zurückbleibt und solchem, der durch Auspressen der Hefe gewonnen wird; bei Rotwein, der seine Farbe verloren hat; bei bitterem Rotweine. Der Zusatz von Trestern verhindert ferner, daſs bei zufälliger Unterbrechung der Gärung des jungen Weines die Hefe sich in zäher Form am Boden festsetzt. Nach all diesem scheint es dem Vf. von groſsem Vorteile zu sein, dem Traubenmoste eine gewisse Menge gesunder Traubenbeeren ohne Kämme zuzusetzen. Vf. verwandte bei seinen Versuchen $^1/_6$—$^1/_4$ des Mostes an zerstampften Beeren, jedoch werden auch kleinere Mengen einen günstigen Einfluſs ausüben. Manche Geschäfte machen aus weiſsen Trauben Beerfässer, indem sie durch besondere Entbeermaschinen die Beeren von den Kämmen befreien, die zerstampften Beeren in ein Faſs bringen und den entstehenden Wein im nächsten Frühjahre oder Sommer ablassen. Die Luft ist von der Oberfläche der Masse sorgfältig abzuhalten. Nach dem Ablassen des gut bezahlt werdenden, viel Weingeschmack habenden Weines können nun die Fässer benutzt werden, um kranke Weine in ihnen zu verbessern. Die Trester müssen nach dem Ablassen des Weines immer wieder mit Wein übergossen werden, weil sonst Essigsäurebildung eintreten würde; (Weinlaube 559; Ind.-Bl. **18.** 382. 3. Dez. 1881.)

D. Denucé, Über das *Konservieren der Weine mit Salicylsäure.* Nachdem in Frankreich vor einiger Zeit das Salicylieren der Weine wegen der angeblichen Gesundheitsschädlichkeit dieses Verfahrens gesetzlich verboten wurde, hat der Vf. als Senior der medizinischen Fakultät in Bordeaux ein Gutachten über die Frage: „Kann das Salicylieren des Weines, so wie es heute getrieben wird, als ein unschädliches Mittel zur Weinkonservierung angesehen und gestattet werden, oder bildet es eine Gefahr für die öffentliche Gesundheit, welche Gefahr man beseitigen müſste, indem man sie mit aller Strenge des Gesetzes zu verfolgen hätte?“ Die Antwort lautet, daſs auf Grund aller vorliegenden Beobachtungen ein Zusatz von 10—40 g Salicylsäure auf 1 Hektoliter reinen Wein keiner-

lei Schaden für die Gesundheit bringen kann. Eine Überschreitung der genannten Dosen macht sich von selbst unthunlich, da sie durch den Geschmack verraten werden würde. (Ind.-Bl. **19.** 49—50. 18. Febr.)

J. H. Tucker, Über die *Wirkung organischer Nichtzuckerstoffe in Rohr- und Rübenprodukten auf alkalische Kupferlösung.* Es ist behauptet worden, daſs die organischen Stoffe in unreinen Zuckern und Syrupen auf die verschiedenen, bei der Bestimmung des Invertzuckers angewandten alkalischen Kupferlösungen stark reduzierend einwirken. Man hat vorgeschlagen, die Zuckerlösung, zur Vermeidung dieser Fehlerquelle vor der Probe mit einem Überschusse von Bleiessig zu behandeln, zu filtrieren, das gelöste Blei mit Schwefelsäure zu fällen und erst die nochmals filtrierte Lösung zur Kupferprobe zu gebrauchen.

Um zu prüfen, ob sich die organischen Stoffe in der That, wie angegeben, verhalten, hat Vf. einige Versuche mit dem unreinsten Zucker angestellt, den er aus verschiedenen Quellen erhalten konnte. Es wurde damit wie folgt verfahren:

Die heiſse Lösung des betreffenden Zuckers oder dergl. wurde mit einem Überschusse von Bleiessig versetzt und der gebildete Niederschlag mit einer groſsen Menge heiſsen Wassers ausgewaschen. Um sicher zu gehen, daſs kein Zucker in Form von Bleioxyd-Zucker im Niederschlage zurückblieb, wurde dieser in Wasser verteilt, mit Kohlensäure gesättigt, die man 6—8 Stunden und noch länger hindurchstreichen lieſs. Hiernach wurde der Niederschlag nochmals gut gewaschen, dann mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltriert und die entstandene Lösung von organischen Stoffen bei gelinder Hitze zum Trocknen verdampft und gewogen. Die so abgeschiedene Substanz wurde nun mit Fehling'scher oder Violette'scher Lösung einige Minuten lang nahe zum Sieden erhitzt, das gebildete Kupferoxydul in Oxyd verwandelt, gewogen und die erforderliche Berichtigung für das im Papiere verbliebene Kupfer angebracht.

0,100 g organischer Nichtzucker verschiedener Herkunft veranlaſste die Reduktion der folgenden Kupferoxydmengen:

Westindien-Melassen . . .	0,027 g CuO
Raffinerieen-Melassen . . .	0,030 „ „
Rübenzucker-Melassen . . .	0,0124 „ „
Muskovade-Rohzucker . . .	0,0246 „ „
Manilla	0,0170 „ „
0,100 g Invertzucker reduzierten .	0,2206 „ „

Um zu finden, ob etwa irgend wie Zucker in den Niederschlägen vor deren Zersetzung zurückbehalten worden wäre, wurde noch ein Kontrollversuch in der Weise angestellt, daſs weinsaures Natron und Kali zu reinem Invertzucker gesetzt und dann mit Bleiessig gefällt wurde. Es entstand ein reichlicher, demjenigen bei unreinen Zuckerlösungen ähnlicher Niederschlag. Das weinsaure Bleioxyd wurde nun ebenso behandelt, wie vorher der entsprechende Niederschlag, und die erhaltene Weinsäure schlieſslich mit Kupferlösung erhitzt.

0,100 g reduzierte 0,002 g CuO. Hieraus ist zu schlieſsen, daſs keine nennenswerte Menge Zuckers in den geprüften Bleiniederschlägen zurückgeblieben war.

Als Ergebnis dieser Versuche findet man bei der Berechnung, daſs die organischen Stoffe einen so geringen Einfluſs auf die Kupferreduktion haben, daſs dieselben in den meisten Fällen nicht vorher entfernt zu werden brauchen. Bei sehr bedeutenden Nichtzuckermengen und sehr genauen Bestimmungen wird eine solche vorherige Abscheidung allerdings am Platze sein. (Chem. N.; Ztschr. des Ver. f. Rüben-Zucker-Ind. **18.** 866 bis 867. Nov. 1881.)

E. J. Mills und **J. Pettigrew**, Über das *Malzen der Gerste.* (J. Chem. Soc. **41.** 38; C.-Bl. 1882. 72.)

G. Janecek, *Kroatisches Hungerbrot.* Ein von einem Industriellen zur Linderung der Hungersnot vorgeschlagenes Brot hatte Vf. im Auftrage der Landesregierung zu untersuchen. Dasselbe erwies sich als aus Kornmehl und Kukuruz- (Mais-) mehl mit in Wasser geweichtem Buchenholzmehle gebacken. Es enthielt nach zehntägiger Aufbewahrung:

H_2O	35,73	p. c.
Fett	0,41	„
Freie Säure (auf Milchsäure berechnet) . .	2,34	„
Dextrin und Gummi	4,50	„
Zucker	1,58	„
Proteïnstoffe	7,39	„
Cellulose	9,05	„
Andere N-freie org. Substanzen, und zwar:		
wasserlöslich	5,76	„
unlöslich	31,50	„
Kochsalz	0,41	„
Asche	1,09	„
Sand und Thon	0,24	„
	100,00	p. c.

Das landesübliche Kukuruzbrot gab im ganz frischen Zustande:

H_2O	53,63	p. c.
Fett	1,36	„
Freie Säure	Spuren	
Dextrin und Gummi	4,66	„
Zucker	0,70	„
Proteïnstoffe	5,86	„
Cellulose	3,91	„
Andere N-freie organische Stoffe, und zwar:		
wasserlöslich	4,40	„
unlöslich	24,10	„
Kochsalz	0,43	„
Asche	0,89	„
Sand und Thon	0,06	„
	100,00	p. c.

(Listy chem. **5.** 157—59. 1881. Agram.)

v. Wolffhügel und **Hüppe,** Über das *Eindringen der Hitze in das Fleisch bei seiner Zubereitung.* Mit Hülfe der Kronnecker-Meyer'schen Maximum-Ausfluſsthermometer, welche die regelrechte Zubereitung des Fleisches wegen ihrer geringen Gröſse nicht stören und an jede beliebige Stelle innerhalb desselben gelagert werden können, bestimmten die Vff. die Maximaltemperaturen, welche im Fleische bei den üblichen Zubereitungen erreicht werden. Beim Kochen von 3 kg schweren Stücken war die Temperatur im Verlaufe von $2^1/_2$ Stunden 92, resp. 96° C., je nachdem das Fleisch direkt in siedendes Wasser gelegt oder mit kaltem Wasser zum Sieden erhitzt worden war. Ein 4,5 g schwerer Schinken nahm beim vierstündigen Kochen im Innern eine Temperatur von nur 88° C. an. Das Braten eines 3 kg wiegenden Kalbsbratens brachte im Innern eine Temperatur von 92—98° und bei einem 14,25 kg schweren Stücke eine solche von 71—89° C. hervor.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Temperatur innerhalb der Konservebüchsen von Corned beef von ca. 730, 2500 und 6300 g Inhalt und zwar durch Einlegen der Büchsen in siedendes Wasser, siedende Lösungen von Kochsalz (101—104° C.) und Chlorcalcium 108—111°) und in einen Dampfkochtopf 110—130° C.) ermittelt. Bei einer Temperatur des Bades unter 106° erreichten die inneren Teile des Büchseninhaltes ohne Unterschied ihrer Gröſse niemals 100° C., sondern es schwankte die Temperatur zwischen 87 (bei den gröſseren) und 98° (bei den kleineren). Bei Erwärmung über 106° stieg nur in den kleinen Büchsen die Temperatur auf 102—109°, während sie in den groſsen und mittelgroſsen auch in diesem Falle nur 72—98° betrug. Nach dem Vf. erklärt sich aus diesen Versuchen die Thatsache, daſs die gröſseren Büchsen amerikanischen Fleisches relativ häufig verdorbene Stellen zeigen. (Mitteil. des Kaiserl. Gesundh.-Amtes **1.** 395; Pharm. Centralh. **22.** 481. 27. Okt. 1881.)

Horace Köchlin und **Otto N. Witt,** Über eine *neue Klasse von Farbstoffen, Paramidoderivate und Indophenole genannt.* (Polyt. Journ. **243.** 162—65. Ende Jan.)

Hugh Maccallum, *Fabrikation des Zinnobers in China.* Etwa 6 kg Schwefel werden in einer eisernen Schale über gelindem Feuer geschmolzen und dann $^2/_3$ des Inhaltes einer Quecksilberflasche darunter gerührt. Wenn der Schwefel vollständig geschmolzen ist, so rührt man das Ganze mit einem Eisenstabe um, bis es schwarz geworden ist und nimmt es dann vom Feuer, worauf man den Rest des Quecksilbers hinzufügt und abermals umrührt. Durch Zusatz von etwas Wasser erkaltet die Masse rasch. Man leert die Schale, um sie zu einer neuen Operation zu gebrauchen. Das schwarze Produkt ist

kein reines Schwefelquecksilber, denn die Menge des angewendeten Schwefels ist immer gröfser als nötig. Man bringt hierauf das schwarze Pulver in einen halbkugelförmigen eisernen Kessel und bedeckt es mit einer Schicht Porzellanscherben. Hierauf setzt man einen ebenso gestalteten eisernen Kessel verkehrt auf jenen und füllt den Zwischenraum mit Thon und beschwert das Ganze, um eine Verrückung zu verhüten. Man erhitzt dann den unteren Kessel 16 Stunden lang und läfst erkalten. Nach dem Abnehmen des Deckels haftet der Zinnober zum gröfsten Teile an den Porzellanscherben, von denen er sich leicht trennen läfst. Die an der Porzellanfläche haftende Masse ist glänzend braunrot: die Oberflächen haben ein krystallinisches Aussehen. Die sublimierte Masse wird zu einem groben Pulver zerrieben, dann mit Wasser zwischen zwei Mühlsteine gebracht und der flüssige Brei in einen mit Wasser gefüllten Trog gegossen, wo man das Produkt sich absetzen läfst. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **5**. 156—57. Febr.)

J. Kavcic, Der *Lichtdruck*. Das bequemste, schnellste und billigste Verfahren, um Kopieen von Zeichnungen anzufertigen, ist der Lichtdruck. Das Original, dessen man sich beim Kopieren bedient, mufs auf Pauspapier oder Pausleinewand angefertigt oder durch irgend ein Mittel transparent gemacht worden sein; man braucht dazu zitronensaures Eisen und rotes Blutlaugensalz. Beide Salze werden für sich in der fünf- bis achtfachen Menge Wasser gelöst, am besten ohne zu erwärmen, und die klaren Lösungen zusammengegossen; das Gemisch wird tüchtig durchgeschüttelt und zum Absetzen im Dunkeln stehen gelassen, oder, wenn es gleich gebraucht werden soll, filtriert. Man streicht dann das Papier mittels eines 7—10 ccm breiten Borstenpinsels mit der gemischten Lösung an, indem man mit dem Pinsel zuerst in der Längsrichtung und dann in der Querrichtung des Papieres hin und her fährt. Das angestrichene Papier soll nur wenig nafs sein, dafs beim Aufhängen desselben auf eine Schnur zum Trocknen die Flüssigkeit nicht abläuft. Am besten legt man das angestrichene Papier zum Trocknen auf den Tisch, weil beim Aufhängen schwaches Papier leicht zusammen rollt. Das Anstreichen erfordert eine gewisse Übung und Geschicklichkeit, die erst erworben sein will. Das so präparierte Papier kann man längere Zeit aufbewahren, doch ist zum Kopieren ein am Tage vorher angestrichenes Papier zu verwenden, weil sich dasselbe beim längeren Aufbewahren doch durch Luft und Wärme zersetzt und bläulich, also unbrauchbar wird, während das frisch angestrichene und getrocknete Papier grüngelb ist. Zum Kopieren bedient man sich eines gewöhnlichen Kopierrahmens. Derselbe besteht aus einem festen Holzrahmen von genügender Gröfse, in welchen eine etwa 4 mm starke Glasscheibe eingelegt ist. Auf diese wird das zu kopierende Original mit der Bildseite nach oben und darauf das präparierte Papier gelegt; nun kommt ein Lappen aus Baumwolle und ein 3—5 cm dicker Filzlappen und zuletzt eine Holztafel, welche man durch Holzkeile oder auf irgend eine andere Weise fest anprefst. Ist alles in dieser Weise vorgerichtet, wobei namentlich Sorge zu tragen ist, dafs weder das Original, noch das präparierte Papier Falten hat, so legt man den Rahmen in das direkte Sonnenlicht hinaus. Im Sommer genügen 5, im Winter 8 Min.; scheint keine Sonne, so entsteht das Bild erst in 1—4 Stunden, je nach der Helle des Tages. Der Rahmen wird nun aus dem Sonnenscheine entfernt und die Kopie herausgenommen. Sie ist schmutzigblau und die Zeichnungslinien sind grüngelb. Sie müssen sofort gewaschen werden, indem man sie in Wasser einlegt, welches man von 10 zu 10 Minuten einige Male erneuert. Nach dem Trocknen ist die Kopie vollendet. Will man braune Lichtdrucke erzeugen, so nimmt man salpetersaures Uranoxyd und Eisenoxyd; für schwarze Lichtdrucke braucht man Silbersalze. (Österr. Ztschr. **29**. 669—70. 24. Dez. 1881.)

Abney, Der *Ferrooxalatcitrat-Entwickler*. Dieser wurde nach den Angaben des Vf's in folgender Weise bereitet: Man löst 20 g zitronensaures Kali in 100 ccm heifsem Wasser und trägt in diese Lösung 5 g oxalsaures Eisen ein; man schüttelt, bis letzteres gelöst ist und filtriert. Die Lösung ist rötlichbraun und geht mit der Zeit in grünlichbraun über. Im ersteren Zustande wirkt sie energischer. Der Entwickler ist fast ebenso wirksam, wenn man nur 10 g zitronensaures Kali und 4 g oxalsaures Eisen nimmt. Dieser Entwickler eignet sich für Chlorsilbergelatineplatten besser als der von Eder empfohlene, ist leichter zu bereiten und billiger. Er ist ferner zu empfehlen zum Entwickeln trockener Kollodionplatten, sowohl mit Emulsion wie im Silberbade hergestellter, und von Bromsilbergelatineplatten. Zusatz von Bromkalium oder Chlorkalium ist niemals erforderlich. (Phot. Arch. **23**. 11—12. Jan.)

Mallard, *Explosionsgefahr für Gas*. Vf. hat Versuche angestellt über die Geschwindigkeit, mit welcher die Entzündung in explosiven Mischungen sich fortpflanzt und folgendes darüber veröffentlicht:

Vol. Sumpfgas auf 1 Vol. Luft	Fortpflanzungs-Geschwindigkeit der Entzündung per Sek. m	Vol. Leuchtgas auf 1 Vol. Luft	Fortpflanzungs-Geschwindigkeit der Entzündung per Sek. m
0,086	0,041	0,150	0,285
0,103	0,325	0,166	0,617
0,115	0,505	0,180	0,820
0,120	0,550	0,190	0,985
0,127	0,524	0,200	1,010
0,130	0,515	0,210	0,935
0,134	0,440	0,230	0,740
0,140	0,375	0,300	0,097
0,161	0,139		

Vf. sagt, dafs Gemische von weniger als 0,117 Leuchtgas auf 1 l Luft nicht mehr explosiv und für sich nicht mehr entzündlich seien. Betrachtet man nun einen Brenner mit 140 l Gaskonsum per Stunde auf ein 6 mm weites Gasrohr aufgesetzt. Beim Öffnen des Hahnes durchströmt das Gas die Leitung mit einer Geschwindigkeit von 1,4 m in der Sekunde. An der Brennöffnung, welche weit kleiner ist als der Querschnitt des Rohres, besitzt der Gasstrom eine weit gröfsere Geschwindigkeit, vielleicht 10 m. Die Fortpflanzungs-Geschwindigkeit des explosivsten Gasgemisches ist aber nur 1 m, daher ist eine Gefahr der Fortpflanzung der Entzündung in die Leitung hinein nie zu befürchten. (Journ. für Gasbeleuchtung; Ind.-Bl. **18.** 357. 12. Nov. 1881.)

Fr. Rüdorff, Über die *gebräuchlichsten Beleuchtungsmittel.* 1. Gasbrenner. Der Vf. giebt die Resultate einer Reihe von Lichtmessungen, um die Leistungsfähigkeit der gebräuchlichsten Gasbrenner festzustellen. (Polyt. Journ. **243.** 133—40 und 228—35. Ende Jan. [Nov. 1881.] Berlin.)

Übersicht der Produktion der Hütten-, Bergwerke und Salinen in Bayern im Jahre 1879—80.

Produkte	1879. Menge t	1879. Wert Mk.	1880. Menge t	1880. Wert Mk.
I. *Hütten.*				
1. Eisen.				
a. Roheisen in Gängen etc.	30 268,750	1 448 395	29 292,650	1 686 608
b. Gufswaren aus Erzen	653,800	103 565	927,073	175 852
c. Gufswaren a. Roheisen	25 785,200	5 008 486	27 769,924	5 929 488
d. Stabeisen	58 056,300	6 352 798	66 786,648	10 024 118
e. Schwarzblech	1 133,750	232 160	2 269,650	481 940
f. Eisendraht	2 361,300	396 698	2 637,500	448 341
g. Stahl	9 377,300	1 750 800	760,100	161 800
Sa. 1. Eisen	127 636,400	17 292 902	130 443,345	18 908 147
2. Vitriol und Potée	321,350	43 355	401,475	59 120
3. Alaun	1,350	216	221,750	41 027
4. Schwefelsaure Thonerde * .	—	—	3 800,000	505 560
5. Schwefelsäure	600,000	75 000	1 710,000	156 500
Sa. Produktion der Hütten	128 559 100	17 411 473	136 576,570	19 670 354

* Die Produktion an schwefelsaurer Thonerde wurde 1879 nicht aufgeführt.

Produkte	1879.		1880.	
	Menge t	Wert Mk.	Menge t	Wert Mk.
II. *Bergwerke.*				
A. Vorbehaltene Mineralien.				
1. Steinkohlen	481 099,550	4 055 801	529 079,200	4 639 863
2. Braunkohlen	20 042,500	82 471	15 834,300	65 456
3. Eisenerze	70 381,650	375 576	73 560,040	358 807
4. Zink- und Bleierze . . .	22,250	1 428	280,000	26 800
5. Kupfererze	—	—	—	—
6. Gold- und Silbererze. . .	—	—	—	—
7. Zinnerze	—	—	—	—
8. Quecksilberze	—	—	—	—
9. Antimonerze	—	—	7,500	1 500
10. Manganerze	137,900	550	85,000	340
11. Schwefelkies	1 394,200	16 730	1 276,000	12 370
12. Steinsalz	1 141,400	28 978	792,350	20 074
Sa. I. A.	574 226,450	4 561 534	620 914,390	5 525 210
B. Nicht vorbehaltene Mineralsubstanzen.				
1. Graphit	991,900	112 140	1 450,410	153 314
2. Ocker- und Farbenerde . .	2 125,000	43 130	3 063,000	39 559
3. Porzellanerde	4 250,000	110 050	6 732,000	161 552
4. Thonerde, feuerfeste . . .	48 193,550	425 439	63 996,000	640 723
5. Speckstein	341,150	16 343	531,150	21 868
6. Flufsspat	845,350	6 762	1 795,000	18 848
7. Schwerspat	1 835,550	13 555	2 559,000	21 050
8. Feldspat	—	—	480,000	4 800
9. Dach- und Tafelschiefer .	1 143,500	27 418	1 083,900	26 108
10. Cementmergel	43 665,000	125 495	25 977,750	325 792
11. Schmiergel	58,550	1 858	80,000	2 577
12. Gips	41 981,250	76 716	39 382,500	76 030
13. Kalksteine	29 431,550	43 619	155 683,200	156 365
14. Sandsteine	8 570,000	17 014	14 196,220	46 357
15. Wetzsteine	159,350	95 600	137,870	78 779
16. Basalt etc.	53 960,000	270 833	58 882,500	276 154
17. Granit	46 513,000	466 986	106 995,500	1 281 892
18. Melaphyr	80 443,000	389 867	88 751,000	368 316
19. Bodenbelegsteine	18 679,600	373 592	22 803,000	421 530
20. Lithographiesteine . . .	5 628,500	787 990	5 382,000	753 480
21. Quarzsand	17 471,500	69 886	23 628,000	106 832
22. Waschgold	0,2275 Zpfd.	298	0,111 Zpfd.	145
Sa. I. B.	406 287,300 0,2275 Zpfd.	3 474 591	623 590,490 0,111 Zpfd.	4 937 071
II. *Salinen.*				
1. Kochsalz	42 710,550	1 816 271	44 679,137	1 185 523

(Montanstatistik d. Kgl. Oberbergamtes zu München; B.- u. H.-Ztg. **41.** 42—43. 3. Febr.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Theorie der Mangan-Hochöfen, von A. LEDEBUR. (Schlufs aus vor. Nr.). Dem berechtigten Bestreben des Eisenhüttenmannes, seinen Hochofen mit „kühlem Haupte und warmem Fufse arbeiten zu lassen, stellen sich bei dem Mangan-Hochofen also zwei grofse Schwierigkeiten entgegen;

Der grofse Wärmeverbrauch im Gestelle zur direkten Reduktion des Manganoxyduls und die soeben besprochene Wärmeerzeugung im oberen Schachte. Erstere Schwierigkeit läfst sich, wie erwähnt, durch starke Erhitzung des Windes *, Anwendung dichter Brennstoffe und ausreichende Menge derselben überwinden; dafs die andere bis jetzt noch nicht beseitigt ist, zeigt sich an dem starken Oberfeuer und der heifsen Gicht unserer Mangan-Hochöfen, aus welcher die Gichtgase ungenutzt entweichen, da alle Gasentziehungsapparate rasch zerstört werden würden.

Nun läfst sich allerdings nicht verkennen, dafs bei einem Mangan-Hochofen, in welchem ohnehin das Mangan aus dem Oxydul nur direkt durch weifsglühende Kohle reduziert werden kann, die Nachteile des Oberfeuers nicht ganz so schwer wiegen als in einem Eisenhochofen, wo durch dasselbe sofort das Mafs der direkten Reduktion und somit der Brennstoffverbrauch erheblich vergröfsert werden mufs. Immerhin bleibt es wohl zweifellos, dafs durch Beseitigung des Oberfeuers auch bei Mangan-Hochöfen der Betrieb erheblich erleichtert werden könnte. Nicht allein würde die Bedienung des Ofens leichter, die vorkommenden Reparaturen seltener werden, man würde auch im Stande sein, die Gichtgase abzufangen und zu benutzen, und selbst der Brennstoffverbrauch würde sich voraussichtlich etwas ermäfsigen, teils wegen der alsdann vermehrten indirekten Reduktion der vorhandenen Eisenoxyde, welche jetzt verschlackt werden, teils auch, weil diejenige Kohle, welche zweifellos in der heifsen Gicht reduzierend auf die aufsteigende Kohlensäure des Gasstromes einwirkt und dadurch dem Ofen vollständig nutzlos entzogen wird, alsdann dem letzteren verbleibt und im unteren Teile desselben nutzbar gemacht werden kann..

Da die vornehmste Ursache jenes Oberfeuers in der Anwendung sauerstoffreicher Manganerze zu suchen ist, so würde mit einer Beseitigung der Ursache, d. h. durch eine vorausgehende Umwandlung des Mangansuperoxydes in Manganoxyduloxyd, auch die Wirkung wegfallen, die Gicht kälter, der Brennstoffverbrauch geringer werden. Bekanntlich lassen sich Mangansuperoxyde durch einfache Erhitzung, also durch gewöhnliche Röstung, zu Manganoxyduloxyd reduzieren; aber es ist dazu, wie auch aus dem oben mitgeteilten Versuche Nr. 4 hervorgeht, eine sehr hohe Temperatur und eine verhältnismäfsig lange Zeit erforderlich. Rascher, denkt Vf., und ökonomisch vorteilhafter würde man dasselbe Ziel erreichen, wenn man auf die erwärmten Erze einen Strom kohlenoxydhaltigen Gases wirken läfst. (D. P. Nr. 14155). Das Material hierfür würde der Hochofen selbst in reicher Fülle liefern, denn die Gichtgase desselben müssen, sobald man nicht mehr jene sauerstoffreichen Erze unvorbereitet verhüttet, reicher an Kohlenoxydgas sein, als diejenigen der Eisenhochöfen; und einer Entziehung und Ableitung derselben dürfte alsdann kaum noch ein Hindernis entgegenstehen. Ein Teil der gesamten Gichtgase würde hierbei voraussichtlich immerhin noch zur Heizung der Kessel oder Winderhitzer verfügbar bleiben. Die Ofenkonstruktion für diesen Vorbereitungsprozefs würde teilweise von der Beschaffenheit der Erze mit abhängig sein müssen; in den meisten Fällen dürfte sich ein Ofen nach Art der MOSER'schen Flammröstöfen oder vielleicht noch besser der HASENCLEVER-HELBIG'sche Röstofen mit einigen, dem verschiedenen Zwecke entsprechenden Abänderungen empfehlen. Letzterer würde eine Erwärmung der Erze während des Prozesses gestatten, der MOSER'sche Ofen dagegen eine vorausgehende Erwärmung notwendig machen.

Es kann noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht eine Verminderung des Manganverlustes zu erreichen sein wird, welchen der reiche Mangangehalt der beim Betriebe fallenden Schlacke mit sich bringt. Da aus naheliegenden Gründen die Reduktion des Manganoxyduls nur aus einer stark basischen Schlacke gelingt, so müfste, wenn auch der Rest desselben reduziert werden soll, eine gleich starke und schwieriger reduzierbare Base an Stelle des Manganoxyduls in der Schlacke treten; diese Base müfste aber auch, wie das Manganoxydul, die Eigenschaft besitzen, die Schmelztemperatur des Kalksilicates so weit zu erniedrigen, dafs es in der Temperatur des Mangan-Hochofens schmelzbar bleibt, und sie dürfte, um mit Vorteil benutzt werden zu können, nicht so teuer zu stehen kommen als das Manganoxydul. Es scheint demnach wenig Aussicht auf eine Erreichung jenes Zieles vorhanden zu sein. (GLASER'S Ann.; durch Österr. Ztschr. **29.** 471—75. 3. Sept. 1881.)

---

* Dafs auch eine Trocknung des Windes, resp. eine Anreicherung des Sauerstoffgehaltes desselben, die Erzielung der erforderlichen hohen Temperatur im Schmelzraume erleichtern würde, bedarf kaum einer Erwähnung, und es fragt sich nur, ob die Anwendung dieser Mittel in ausreichend billiger Weise zu erreichen ist.

Ofen zum Tempern von schmiedbarem Gufs, nach B. Nehse. Das Glühen und Tempern von Gufswaren wird noch fast allgemein in einfach überwölbten Öfen ausgeführt, wobei die auf gewöhnlichen Rosten erzeugte Flamme zur Erhitzung der die Gufswaren enthaltenden Kasten dient, ohne irgend welche Vorrichtung zur besseren Ausnutzung der Wärme. Es ist zwar in England das Regenerativsystem angewendet worden, doch dürfte sich dasselbe für diesen Zweck kaum eignen. Da es beim Tempern wesentlich darauf ankommt, reduzierende Flamme zu vermeiden, so kann eine Befeuerung der Temperöfen nach Art der Ringöfen, wie sie vor etwa siebzehn Jahren von H. Wedding vorgeschlagen wurde, nicht empfohlen werden; wohl aber gestattet die Gasfeuerung leicht eine entsprechende Regelung der Flamme. Vf. (B.- und H.-Ztg. 1881. 329) hat dem entsprechend im Jahre 1879 in der Fabrik der Fischer'schen Weicheisen-Giefsereigesellschaft zu Traisen (Niederösterreich) einen Gasringofen mit 12 Kammern erbaut. Jede der 0,5 m hohen Kammern hat einen Flächenraum von 4,5 qm. An einem Ende des Ofens ist ein Generator aufgestellt, aus welchem das Gas in entsprechenden Kanälen der jeweilig sich im Feuer befindlichen Kammer zugeführt wird, während die Verbrennungsluft durch 2 bis 3 vorher geglühte Kammern streicht, um diese abzukühlen und gleichzeitig die darin aufgespeicherte Wärme nutzbar zu machen. Die Flamme durchzieht nun zwei bis drei Kammern vor der im Feuer befindlichen, um sie vorzuwärmen, und wird dann erst nach dem Schornsteine geleitet. Der Ofen entspricht vollkommen den gehegten Erwartungen, indem aufser einer bedeutenden Kohlenersparnis eine grofse Bequemlichkeit der Bedienung erreicht worden ist. (Pol. Journ. **242.** 1881. 309.)

Elaïnkernseife. Die Elaïnkernseife dient hauptsächlich zu Walkzwecken und wird von den Tuchfabrikanten ihrer Güte wegen sehr geschätzt. Zu dieser Seife wird in neuerer Zeit vorzugsweise das weifse Elaïn verwandt, welches sehr stearinhaltig und an Aussehen und Festigkeit dem Talge sehr ähnlich ist. Eine bekannte grofse Magdeburger Firma offeriert dieses weifse Elaïn momentan per 100 kg mit 62 Mk. Die Fabrikation dieser Seife ist etwas abweichend von der anderer Kernseifen, da wegen der sehr schnellen Verseifung des Elaïns sich fast der gröfste Teil der erforderlichen Lauge im Kessel befinden mufs, ehe man dasselbe zusetzt. Da das Elaïn, ähnlich dem Harze, sich am besten mit sehr kohlensäurehaltigen Laugen verarbeitet, so benutzt man zur Fabrikation der Elaïnseife meistens 20 bis 25 gradige Äscherlauge, welche bekanntlich weniger kaustisch ist. Bei der Verseifung selbst verfährt man folgendermafsen: Als Ansatz dienen 1500 Pfd. Elaïn. Man läfst ca. 2000 Pfd. Lauge von 20°B. in den Kessel bringen, setzt, wenn diese Lauge siedet, unter tüchtigem Krücken nach und nach 1000 Pfd. weifses Elaïn zu; die noch ungefähr weiter zu dem angegebenen Fettquantum erforderlichen 700 Pfd. 20 gradige Lauge giebt man abwechselnd mit dem Reste des Elaïns (500 Pfd.) in den Kessel, und wird sich das letztere schnell in der siedenden Lauge verseifen. Nachdem die Masse tüchtig durchgesotten, wird, nach völliger Verseifung des Elaïns, der Leim auf guten Stich abgerichtet und dann ausgesalzen. Die Seife wird hierauf klar gesotten, etwas verschliffen, nach einer zwölf- bis achtzehnstündigen Ruhe im verdeckten Kessel in die Form gegossen und ebenfalls dort warm zugedeckt. Da diese Seife sich lange warm und flüssig erhält, so fanden alle in derselben enthaltenen Unreinigkeiten etc. Gelegenheit, sich im Kessel abzusondern. Die Seife zeigt beim Anschnitte ein silberglänzendes Aussehen, ist fest und von gutem Geruche. (Seifenfabrikant 1881. 325.)

Inhalt: Abney, Ferrooxalatcitrat-Entwickler 268. — Bayrische Berg- und Hüttenproduktion 269. — Beckurts, H., Unterscheidung der Ptomaïne von den Pflanzenalkaloïden 258. — Belohoubek, A., Rübenprefslinge und ausgelaugte Rübenschnitzel 264. — Denucé, D., Konservieren der Weine mit Salicylsäure 265. — Elaïnkernseife 272. — Garnier, J., Reinigung von arsenhaltigem Kupfer 263. — Gautier, F., Festigkeit von Eisen und Stahl bei Temperaturen unter Null 263. — Gröger, Entglasung des Glases 259. — Howard, D., und J. Hodgkin, Neues Alkaloid der Chinarinde 258. — Janecek, G., Kroatisches Hungerbrot 266. — Kavcic, J., Lichtdruck 268. — Köchlin, H., und O. N. Witt, Neue Farbstoffe, die Paramidoderivate und Indophenole 267. — Ledebur, A., Theorie der Manganhochöfen 271. — Liebermann, C., und Jacobson, α-Naphtochinon und Derivate 258. — Lunge, G., und G. Billitz, Zersetzung von Schwefelcalcium durch Chlorcalcium 261. — Lunge, G., und H. Ens, Entwickelung von Salzsäure aus Chlorcalcium 259. — Lunge, G., und R. Schoch, Zersetzbarkeit von Natriumsulfat durch Calciumcarbonat 263. — Lunge, G., und V. Villavecchia, Zersetzung von Natronsalpeter durch Thonerde 262. — Maccallum, H., Fabrikation des Zinnobers in China 267. — Mallard, Explosionsgefahr für Gas 268. — Mignon, und Rouart, Verkupferung von Gufseisen 264. — Mills, E. J., und J. Pettigrew, Malzen der Gerste 266. — Nehse, B., Ofen zum Tempern von schmiedbarem Gufs 272. — Nessler, J., Einfluss der Trester auf den Wein und über Beerfässer 265. — Petersen, Th., Tripolith 264. — Rössler, H., Beseitigung und Verwertung schwefelsaurer und schwefligsaurer Gase 259. — Rüdorff, Fr., Gasbrenner 269. — Scheibler, C., Darstell. von Strontianzucker aus Melasse und Syrup 265. — Schiller, F., Aussüfsen von Saturationsschlamm 264. — Tucker, J. H., Wirkung organ. Nichtzuckerstoffe auf alkal. Kupferlösung 266. — Wagener, G., Berechnung der Glassätze und die Natur des Glases 261. — Walitzky, W. E., Terpin 257. — Weidel, H., Tetrahydrocinchoninsäure 258. — Weil, F., Direkte Verkupferung von Gufseisen und Stahl 264. — Wiley, H. W., Drehungswirkung der Glykose und des Traubenzuckers des Handels 264. — v. Wolffhügel und Hüppe, Eindringen der Hitze in das Fleisch bei der Zubereitung 267.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 18. **Chemisches Central-Blatt.** 3. Mai 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

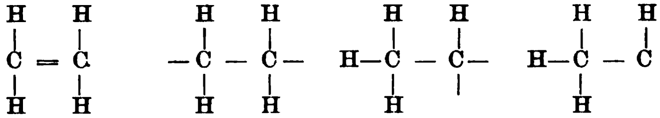
Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

W. H. Perkin, *Einige Beobachtungen über die mit Lichtentwickelung verbundene langsame Verbrennung von Äther und anderen organischen Substanzen.* Vf. beobachtete, daſs, wenn man Äther im Dunkeln in einer flachen Schale im Sandbade erhitzte, auf der Oberfläche des Sandes eine blaſsblaue Flamme sichtbar wurde. Diese Erscheinung ist schon von H. Davy beobachtet worden. Döbereiner und Boutigny sprechen ebenfalls davon. Die Erscheinung läſst sich schon sichtbar machen, wenn man Äther (am besten mit einer Beimengung von 5—10 p. c. Alkohol) in eine dicke eiserne, bis nahe zur Rotglut erhitzte Schale gieſst. Es tritt dann das Leidenfrost'sche Phänomen ein und die unvollkommene Verbrennung geht bei etwa 260° unter Lichtentwickelung von statten, wobei stark reizende Dämpfe entweichen. Die Temperatur der Flamme ist so niedrig, daſs Papier darin nicht verkohlt und Schwefelkohlenstoff sich nicht entzündet. Umgiebt man die Flamme mit einem Papiercylinder, so steigt die Temperatur sogleich und der Äther geht in gewöhnliche vollkommene Verbrennung über. Eine andere Methode, diese blaue Flamme zu erzeugen, besteht darin, eine eiserne, bis nahe zur Dunkelrotglut erhitzte Kugel über eine Schale zu hängen, welche etwas mit Äther befeuchtetes Filtrierpapier enthält; die Kugel erscheint dann von einer leckenden blauen Flamme umgeben. In allen Fällen ist die Verdunkelung des Raumes nötig. Bringt man etwas Wallrat in die erhitzte Kugel, so tritt eine analoge Erscheinung ein; ebenso verhält sich Olivenöl, Leinöl, weiſses Wachs, Paraffin, Stearinsäure, Oleïnsäure und Aldehyd; Methyl- und Äthylalkohol zeigen die Erscheinung mit geringer Intensität, und Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Zimtsäure und Phtalsäure gar nicht. (Chem. N. **45.** 105. 10. [2.] März. London, Chem. Soc.)

H. E. Armstrong, Über *Wertigkeit.* Nach der Annahme der meisten Chemiker versteht man jetzt unter Wertigkeit die atombindende oder atomverdrängende Kraft eines Elementes, ausgedrückt in Wasserstoffatomen. Einige nehmen die Wertigkeit eines Radikals als konstant, andere als veränderlich an; aber da die letzteren der Mehrzahl nach diese Annahme dahin ergänzen, daſs die latenten Affinitäten eines ungesättigten Radikals in gewisser Weise sich gegenseitig neutralisieren, so reduziert sich die Meinungsverschiedenheit wohl nur auf Worte. Es scheint allgemein zugegeben zu werden, daſs die Wertigkeit eines Radikals nicht notwendig durch Vergleichung mit einwertigen, sondern auch mit mehrwertigen Elementen und Radikalen bestimmt werden kann. Es scheint ferner der allgemeinen Annahme zu entsprechen, daſs ein und dasselbe Element entweder geradwertig und nicht beides zugleich sein kann. Als eine Konsequenz ist auch die Unterscheidung der Verbindungen in Atom- und Molekularverbindungen anzusehen: zu den ersteren rechnet man solche, deren Formel sich auf Grund der angenommenen Valenzen schreiben lassen, was bei den letzteren nicht der Fall ist. Vf. geht nach diesen einleitenden Bemerkungen zur Betrachtung der Kohlenwasserstoffe über als derjenigen Körper, welche eine hervorragend wichtige Rolle in der modernen theoretischen Chemie spielen. Unsere Ansichten über die Konstitution der Kohlenwasserstoffe beruhen auf der Annahme,

dafs der Kohlenstoff darin vierwertig ist und dafs dem Methan CH_4 eine symmetrische Formel zukommt. Es scheint allgemein zugegeben zu werden, dafs die Reihe der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}, diejenige ist, von der sich alle übrigen ableiten. Was die Reihe C_nH_{2n} betrifft, so ist ihr erstes Glied C_2H_4. Hierauf lassen sich folgende Formeln aufstellen:



(1) (2) (3) (4)

Bis jetzt sind alle Versuche zur Darstellung eines unsymmetrischen Kohlenwasserstoffes von der Formel (3) und (4) fehlgeschlagen und es ist allmählich zu einem Grundsatze geworden, die Formel (1) als die richtige anzunehmen. Wenn es aber zweifelhaft wäre, ob die Formel (1) oder (2) die richtige sei, so kann doch daran kein Zweifel sein, dafs nur eine von beiden möglich ist, weil wir nur ein Äthylen kennen. Das erste Glied der Reihe C_nH_{2n-2}, das Acetylen, C_2H_2, hat der allgemeinen Annahme gemäfs eine Formel, welche mit (1) übereinstimmt. Das Acetylen hat die bemerkenswerte Eigenschaft, Metallderivate zu bilden und es scheint, dafs nur ein Wasserstoffatom dadurch verdrängt werden kann. Vf. geht dann zur Betrachtung der Reihe C_nH_{2n-6} über, zu welcher aufser der Benzolreihe auch noch das Dipropargyl gehört. Dieses verhält sich wie ein Acetylen, kann aber zwei Atome Wasserstoff gegen Metallradikale austauschen und hat eine beträchtlich höhere Verbrennungswärme als das Benzol. Es werden hierauf die verschiedenen Benzolformen kritisch, und im Anschlusse daran die Arbeiten von Kekulé, Lothar Meyer, Lossen, Brühl, Thomsen etc. besprochen. Schliefslich geht Vf. zur Diskussion der Formeln von Doppelsalzen wie K_2PtCl_6, K_2FeCl_4 etc. über. (Chem. N. **45**. 126—27. [16.] März. London, Chem. Soc.)

Alois Schuller, *Erwiderung gegen Carl v. Than in Angelegenheit der Bildungswärme des Wassers.* (Wied. Ann. **15**. 292—97. Febr.)

Joannis, Über die *Bildungswärme der Ferricyanwasserstoffsäure.* Zur Bestimmung der Bildungswärme des Ferricyankaliums hat Vf. vier verschiedene Methoden angewendet. Zwei derselben nehmen als Ausgangspunkt das Kaliumferricyanid, das dritte das Zinkferricyanid und die letzte endlich die Säure selbst:

$$2K_2FeCy_3 + Br = K_3Fe_2Cy_6 + KBr$$
$$2K_2FeCy_3 + Cl = K_3Fe_2Cy_6 + KCl$$
$$4ZnO,SO_3 + KJ + K_4Fe_2Cy_6 = 2Zn_2FeCy_3 + 4KO,SO_3 + J$$
$$2H_2FeCy_3 + Br = H_3Fe_2Cy_6 + HBr.$$

Erste Methode. Durch Brom wird das Ferrocyankalium vollständig in das Ferricyanid umgewandelt. Drei Versuche ergaben bei 12°: +2,135 cal, +1,969 cal, +1,902 cal, im Mittel +2,0 cal. Ferner wurde die Lösungswärme des Ferricyankaliums ($Cy_6Fe_2K_3$ = 329 g) bei 12,5° gefunden —14,39 cal und —14,45 cal, im Mittel —14,4 cal in 400 H_2O_2.
Hieraus berechnet sich:

$$K_3 + Fe_2 + Cy_6 = K_3Fe_2Cy_6 \text{ fest} \quad \ldots\ldots \quad +280,7 \text{ cal}$$
$$K + K_3Fe_2Cy_6 \text{ fest} = 2K_2FeCy_3 \text{ fest} \quad \ldots\ldots \quad +86,5 \text{ „ .}$$

Zweite Methode. Ein Strom trockenes Chlorgas wurde in eine Lösung von Ferrocyankalium (1/2 Äq. im Liter) eingeleitet. Der Ballon wurde vor und nach dem Versuche gewogen. Um einen Überschufs von Chlor zu vermeiden, wurde Sorge getragen, eine zur Umwandlung nicht völlig ausreichende Chlormenge anzuwenden. Nach Beendigung des Versuches bestimmte man die Menge des nicht umgewandelten Ferrocyankaliums durch eine titrierte Lösung von Kaliumpermanganat. Die hierdurch erhaltenen Zahlen stimmten nicht mit den aus der Gewichtszunahme des Ballons erhaltenen überein.

	I	II	III
Chlor aus der Gewichtszunahme des Ballons bestimmt	2,357 g	1,808 g	1,463 g
Chlor zur Umwandlung des Ferrocyanürs verbraucht	2,122	1,638	1,320 .

Hiernach ist nahezu 1/10 des Chlors für eine andere Reaktion verbraucht worden, welche hauptsächlich in der Einwirkung desselben auf Wasser bestehen wird. Es entsteht auch durch die Einwirkung des Chlors auf das bereits gebildete Ferricyanid eine grüne Verbindung, welche sich nach längerer Zeit abscheidet. Die Reaktion

$$2K_4FeCy_3 + Cl = KCl + K_3Fe_2Cy_6,$$

berechnet nach dem wirklich umgewandelten Ferrocyanid (und nicht nach der Gewichtszunahme des Chlors) giebt:

+15,0 cal, +14,5 cal, +14,2 cal; im Mittel 14,5 cal.

Hieraus leitet sich ab:

$K_3 + Fe_2 + Cy_6 = K_3Fe_2Cy_6$ fest entw. . . . +283,3 cal,

nach der ersten Methode . . . . +280,7 „ .

Jedenfalls muſs die erste Methode als genauer angesehen werden wegen der Differenz zwischen dem absorbierten Chlor und dem verbrauchten Chlor.

Dritte Methode. Wegen dieser Abweichung hat Vf. noch nach anderen Umwandlungsmethoden gesucht. Jod bewirkt eine unvollkommene Umwandlung, welche begrenzt ist durch die umgekehrte Einwirkung. Wenn man die Verbrennungswärme berechnet, welche sich aus der Gleichung

$2K_4FeCy_3$ gelöst + J fest = $K_3Fe_2Cy_6$ gelöst + KJ gelöst

ergiebt, so findet man unter Annahme der durch Einwirkung von Brom erhaltenen Verbindungswärme (+280,7 cal), daſs diese Reaktion einer Absorption von —14,2 cal entspricht. Dagegen ist die umgekehrte Reaktion möglich und vollständig, wenn man Ferricyanzink mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Es bildet sich Ferrocyanzink und Jod wird abgeschieden. Vf. verfuhr folgendermaſsen. Statt Jodwasserstoffsäure wandte er Gemenge von Jodkalium und Salzsäure zu gleichen Äquivalenten an. Auf Grund der beiden folgenden Cyklen läſst sich dann die Bildungswärme des Ferricyankaliums berechnen:

Anfangszustand . .	$K_4, Fe_2, Cy_6, J.4ZnO, SO_2$ gelöst, HCl gelöst
Endzustand . . .	$2Zn_2FeCy_3, 4KOSO_3, J.$

Erster Cyklus.

$2(K_2 + Fe + Cy_3) = 2K_2FeCy_3$ fest	+367,2 cal
$2K_2FeCy_3$ fest + Wasser = $2K_2FeCy_3$ gelöst	— 12,0
$2K_2FeCy_3$ gelöst + $4ZnO, SO_3$ gelöst = $2Zn_2FeCy_3 + 4KO, SO_3$	+ 6,6
$2Zn_2FeCy_3 + 4KO, SO_3$ + J + HCl	0,0
	+361,8 cal.

Zweiter Cyklus.

$K_3 + Fe_2 + Cy_6 = K_3Fe_2Cy_6$ fest	x cal
$K_3Fe_2Cy_6$ fest + Wasser = $K_3Fe_2Cy_6$ gelöst	— 14,4 cal
K + J fest = KJ gelöst	+ 74,7
$K_3Fe_2Cy_6$ gelöst + $4ZnO, SO_3$ gelöst + KJ gelöst + HCl gelöst = $2Zn_2FeCy_3$ gefällt + $4KO, SO_3$ gelöst + HCl gelöst + J fest	+ 21,2
	x + 81,5 cal.

Hieraus berechnet sich:

$$x = 361,8 - 81,5 \text{ cal} = 280,3 \text{ cal}.$$

Diese Methode ist gut, weil die Umwandlung vollständig ist; hiervon hat sich Vf. überzeugt, indem er das abgeschiedene Jod durch eine titrierte Lösung von Natriumhyposulfit bestimmte. Sie ergiebt nahezu dasselbe Resultat wie die Brommethode, nämlich 280,3 statt 280,7 cal.

Vierte Methode. Dieselbe besteht darin, Ferrocyanwasserstoffsäure durch Brom in Ferricyanwasserstoffsäure umzuwandeln. Aus der hierbei auftretenden Wärmeentwickelung und aus den Bildungswärmen der beiden Säuren kann man auf die Bildungswärme des Ferricyankaliums schlieſsen. Der Vf. wird in einer nächsten Mitteilung über die Neutralisationswärme der beiden Säuren durch Kali berichten. Unter Benutzung derselben ergiebt diese Methode das folgende Resultat:

$K_3 + Fe_2 + Cy_6 = K_3Fe_2Cy_6$ fest, entw. . . . . . +282,7 cal.

Dieses Resultat weicht um etwa 2 cal von den vorigen ab, allein diese Methode ist weniger direkt und deshalb darf man wohl die Zahl +280,5 cal als das Mittel der nach den beiden besten Methoden erhaltenen Resultate acceptieren. (C. r. **94**. 449—52. [13.*] Febr.)

Ferricyanwasserstoffsäure. Diese konnte nach den in den Lehrbüchern angegebenen Methoden weder in krystallisiertem noch reinem Zustande dargestellt werden. Es scheint überhaupt, als wenn sie bis jetzt noch nicht in reinem Zustande gewonnen wäre. GMELIN empfiehlt die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bleiferricyanid, aber die Methode, welche er zur Darstellung dieses Salzes angewandt hat, giebt je nach den relativen Mengen salpetersaurem Blei und Ferricyankalium, welche man anwendet, zwei verschiedene Salze, mit gleichen Äquivalenten erhält man ein Doppelferricyanid von Blei und Kalium. Mit mehr als drei Äquivalenten salpetersaurem Blei auf 1 Äq. Ferricyankalium entsteht eine gut krystallisierte Verbindung von Ferricyanblei und Bleinitrat; wenn man mittlere Mengen des ersteren Salzes anwendet, so erhält man Gemenge der beiden Verbindungen. GMELIN sagt über die Zusammensetzung des entstandenen Produktes nichts. Beschränkt man sich bloſs auf die Bestimmung des Bleies, so sind die für das Bleiferricyanid erhaltenen Zahlen nahezu denjenigen der Doppelverbindung gleich, nämlich 59,4 statt 60,1 cal. Behandelt man die Lösung der letzteren mit Schwefelsäure, so erhält man ein Gemenge von Salpetersäure und Ferricyanwasserstoffsäure, welche beim Abdampfen braune Nadeln giebt; diese aber sind ein Zersetzungsprodukt; sie geben mit alkalischen Sulfiden die Nitroprussidreaktion.

Um die Verbindungswärme der Ferricyanwasserstoffsäure zu studieren, hat Vf. indirekte Methoden angewendet.

1. *Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Ferricyankalium.* Unter Anwendung steigender Mengen Schwefelsäure erhielt man folgende Zahlen:

$K_3Fe_2Cy_6$	$+ SO_3,HO$ entw	$+0,668$ cal
„	$+ 2SO_3,HO$ „	$+0,918$
„	$+ 3SO_3,HO$ „	$+0,978$
„	$+ 6SO_3,HO$ „	$+0,994$
„	$+ 12SO_3,HO$ „	$+1,063$
„	$+ 15SO_3,HO$ „	$+1,370$.

Dieselben zeigen, daſs sich ein verwickeltes Gleichgewicht zwischen Kaliumdisulfat, Kaliumferricyanid und Ferricyanwasserstoffsäure bildet. Vf. nimmt als Mittel $+1,0$ cal an. Dann berechnet sich auf Grund der Reaktion die Formel:

$$K_3Fe_2Cy_6 + 6HO,SO_3 = H_3Fe_2Cy_6 + 3KHS_2O_8 \quad . \; . \; . \quad +42,8 \text{ oder } 3 \times 14,3 \text{ cal.}$$

2. *Einwirkung von Weinsäure.* Zunächst muſste die Bildungswärme des neutralen und sauren Kaliumtartrates, sowie die Lösungswärme des letzteren bestimmt werden. Man fand:

$$C_8H_6O_{12} + 2KO,HO = C_8H_4K_2O_{12} \text{ gelöst} + 4HO \; . \; . \; . \; +26,2 \text{ cal}$$
$$C_8H_6O_{12} + KO,HO = C_8H_5KO_{12} \text{ gefällt} + 2HO \; . \; . \; . \; +23,6$$
$$C_8H_5KO_{12} \text{ gelöst in } 3000H_2O_2 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; -11,6 \; .$$

Diese verschiedenen Versuche wurden bei 12° ausgeführt.

Vf. lieſs nun 3 Äq. Weinsäure auf 1 Äq. Kaliumferricyanid einwirken, um alles Kali als Kaliumditartrat zu fällen. Die Reaktion dauert lange Zeit. Durch Filtrieren wurde das Kalisalz bestimmt und man erhielt 8,03 g statt 25,04 g. Zieht man nur die Menge des wirklich zersetzten Salzes in Rechnung, indem man annimmt, daſs die 3 Äquivalente Kali jedes dieselbe Wärmemenge entwickeln, so hat man:

$$H_3Fe_2Cy_6 + 3KO,HO = K_3Fe_2Cy_6 + 4HO \quad . \; . \; . \; . \quad + 3 \times 14,4 \text{ cal.}$$

3. Vf. hat ferner Ferricyanwasserstoffsäure in Lösung, gemischt mit Bromwasserstoffsäure, dargestellt, indem er eine Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Brom behandelte. Hierzu wurden steigende Mengen von Kali gesetzt und folgende Resultate erhalten:

$H_3Fe_2Cy_6 + HBr + KO,HO$ entw.	$+14,62$ cal
$H_3Fe_2Cy_6 + HBr + 2KO,HO$ „	$+ 28,98$ oder $+ 2 \times 14,49$
$H_3Fe_2Cy_6 + HBr + 3KO,HO$ „	$+ 43,32$ oder $+ 3 \times 14,44$
$H_3Fe_2Cy_6 + HBr + 4KO,HO$ „	$+ 57,16$ oder $3 \times 14,44 + 13,84$.

Die Differenz der beiden letzten Zahlen, 13,8 cal, entspricht der Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure. Übrigens zeigt ein Kontrollversuch mit Chlorwasserstoffsäure, deren Neutralisationswärme ebenso groſs ist, wie die der Bromwasserstoffsäure, daſs beim Mischen einer Lösung von Ferricyankalium mit Chlorwasserstoffsäure keine Wärmetönung auftritt.

Man hat demnach:

$$H_3Fe_2Cy_6 + KO,HO = H_2KFe_2Cy_6 \text{ gelöst } + 14,6 \text{ cal}$$
$$H_2KFe_2Cy_6 + KO,HO = HK_2Fe_2Cy_6 \text{ gel. } + 14,5$$
$$HK_2Fe_2Cy_6 + KO,HO = K_3Fe_2Cy_6 \text{ gelöst } + 14,4 \ .$$

Diese Zahlen weichen sehr wenig voneinander ab, woraus hervorgeht, daſs die Ferricyanwasserstoffsäure eine wirklich dreibasische Säure ist, da sie den 3 Äq. Base gegenüber die gleiche Sättigungskapazität zeigt.

Vergleicht man die drei Methoden miteinander, so wurde mit Schwefelsäure + 3 × 14,3, mit Weinsäure + 3 × 14,4 und mit Ferricyanwasserstoffsäure + 3 × 14,5 erhalten. Vf. nimmt letztere Zahl als die richtige an. Mit ihrer Hilfe kann man unter Benutzung der früher erhaltenen Zahlen die Bildungswärme der gelösten Ferricyanwasserstoffsäure aus den Elementen berechnen:

$$H_3 + Fe_2 + Cy_6 = H_3Fe_2Cy_6 \text{ gelöst } \ldots . + 93,6 \text{ cal.}$$

(C. r. **94.** 531—34. [20.*] Febr.)

Joannis, Über die *Bildungswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure und einiger Ferrocyanide.* Die Bildungswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure ist von Berthelot aus der Bildungswärme des Ferrocyankaliums und der Wärmemenge, welche frei wird, wenn man eine Lösung dieses Salzes durch succèssive Äquivalente von Schwefelsäure zersetzt, bestimmt worden:

$$Fe + 2H + 3Cy = H_2FeCy_3 \text{ gelöst } \ldots . . + 53,6 \text{ cal.}$$

Um den Einfluſs zu bestimmen, welchen bei der Neutralisation dieser Säure die zwei Äquivalente der Base ausüben, hat sie Vf. zuerst durch ein und dann durch zwei Äquivalente Kali gesättigt.

Die Säure wurde aus Ferrocyankalium und Salzsäure dargestellt. Mischt man beide Lösungen in äquivalenten Mengen, so bildet sich Ferrocyanwasserstoffsäure und Chlorkalium, beide gelöst. Setzt man nun zu dieser Flüssigkeit eine hinreichende Menge Äther, so schlägt sich die Ferrocyanwasserstoffsäure fast ganz nieder. Der Niederschlag wird hierauf abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man kann ihn auch bei 75° trocknen, doch erscheint er dann etwas mehr blau gefärbt. Die Versuche ergaben folgendes:

$$H_2FeCy_3 + KO,HO = KHFeCy_3 + 2HO \text{ entw. } \ldots + 13,56 \text{ cal}$$
$$H_2FeCy_3 + 2KO,HO = K_2FeCy_3 + 4HO \text{ entw. } \ldots + 2 \times 13,87 \text{ cal.}$$

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist also eine zweibasische Säure, bei deren Sättigung die beiden Äquivalente der Base die gleiche Rolle spielen. Es wurde ferner die Lösungswärme bei 10° bestimmt.

$$H_2FeCy_3 \text{ gelöst in } 200H_2O_2 \text{ entw. } \ldots \ldots + 0,2 \text{ cal.}$$

Auf Grund dieser Daten und unter Benutzung der Bildungswärme des Ferrocyankaliums aus den Elementen, +182,6 cal, kann man die Bildungswärme der festen Ferrocyanwasserstoffsäure aus den Elementen wie folgt ableiten:

$Fe + 2H + 3Cy = H_2FeCy_3$ fest	x cal
H_2FeCy_3 fest + Wasser = H_2FeCy_3 gelöst	+ 0,2 cal
$2K + 2O = 2KO$ gelöst	+164,6
H_2FeCy_3 gelöst + 2KO gelöst = K_2FeCy_3 gelöst 2HO	+ 27,7
	x +192,5 cal.
$K_2 + Fe + Cy_3 = K_2FeCy_3$ gelöst	+176,6 cal
$2H + 2O = 2HO$	69,0
x = +53,1 cal	245,6 cal.

Demnach beträgt die Bildungswärme der festen Ferrocyanwasserstoffsäure +53,1 cal und die der gelösten +53,3 cal. Durch die oben angegebenen indirekten Methoden hat Berthelot für die letztere die Zahl +53,6 cal gefunden.

Ferrocyanammonium. Dieses Salz enthält 3 Äq. Wasser. Seine Lösungswärme wurde gleich —3,4 cal bei 14° gefunden. Wird die Säure successiv durch ein und dann durch zwei Äquivalente Ammoniak neutralisiert, so erhält man:

H_2FeCy_3 gelöst + NH_3 gelöst = NH_4HFeCy_3 gelöst . . . . +12,7 cal
NH_4HFeCy_3 gelöst + NH_3 = $(NH_4)_2FeCy_3$ gelöst . . . . . +11,7.

Hieraus ergiebt sich für die Bildungswärme des Salzes $(NH_4)_2FeCy_3, 3HO$, aus fester Säure, gasförmigem Ammoniak und festem Wasser:

H_2FeCy_3 fest + $2NH_3$ Gas + 3HO fest = $(NH_4)_2FeCy_3, 3HO$ fest . . . +43,4 cal.

Ferrocyanbarium. Dieses Salz enthält 6 Äq. Wasser. Es ist wenig löslich in Wasser, ungefähr 2 g im Liter. Seine Lösungswärme wurde = —5,7 cal bei 13,5° gefunden. Durch successive Neutralisation erhielt man:

H_2FeCy_3 gelöst + BaO gelöst = $BaHFeCy_3$ gelöst + HO . . . +14,58 cal
$BaHFeCy_3$ gelöst + BaO gelöst = Ba_2FeCy_3 gelöst + HO . . . +13,28.

Hieraus berechnet sich die Bildungswärme aus wasserfreiem Baryt, wasserfreier Säure und festem Wasser = 57,4 cal.

Ferrocyankalium. Dieses Salz enthält 12 Äq. Wasser und ist leicht löslich. Seine Lösungswärme wurde = —2,3 cal bei 10° gefunden. Die Neutralisation mit Kalkwasser ergab bei 12°:

H_2FeCy_3 gelöst + CaO gelöst = $HCaFeCy_3$ gelöst + HO . . +14,2 cal
$HCaFeCy_3$ gelöst + CaO gelöst = Ca_2FeCy_3 gelöst + HO . . +14,0,

wonach sich die Bildungswärme aus wasserfreier Säure, gebranntem Kalk und festem Wasser = +40,1 cal berechnet.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure verhält sich also allen Basen gegenüber wie eine zweibasische Säure und steht in ihrer Neutralisationswärme der Salzsäure nahe. (C. r. **94.** 725—27. [13.*] März.)

Joannis, Über die *Bildungswärme der Sulfocyanwasserstoffsäure und einiger Sulfocyanide.* *Kaliumsulfocyanid.* Vf. ließ äquivalente Mengen Kaliumtrisulfit und Cyankalium aufeinander einwirken:

$$KS_3 + KCy = KSCyS + KS;$$

aber diese Reaktion findet bei gewöhnlicher Temperatur nicht augenblicklich statt, sondern dauert etwa $^1/_2$ Stunde. Da die Erhöhung der Temperatur hierbei ziemlich beträchtlich ist, nämlich um etwa 3,8, so ist eine Korrektion unerläßlich. Der Vf. hat die Bedingungen seiner Versuche verschiedentlich variiert, um bald positive, bald negative Korrektionen zu erhalten und auf diese Weise so viel als möglich die Fehler zu eliminieren. Als Mittel ergab sich eine Wärmeentwickelung von +15,43 cal. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme wie folgt:

K + S_2 + Cy Gas = KSCyS fest. . . . . . . +87,8 cal.

Sulfocyanwasserstoffsäure. Dieselbe wurde bestimmt, indem man die Neutralisationswärme der Säure durch Kali maß; da man übrigens die Bildungswärme des Kaliumsulfocyanides aus den Elementen kennt, so läßt sich daraus die Bildungswärme der Sulfocyanwasserstoffsäure ableiten. Die Säure wurde dargestellt durch Zersetzung von Quecksilbersulfocyanid durch Salzsäure.

HSCyS verdünnt + KO,HO verdünnt = KSCyS gelöst entw. . . . +13,97 cal,
+14,05 cal,

oder im Mittel +14,0 bei 15°. Hieraus berechnet sich:

H + S_2 + Cy Gas = HSCyS gelöst entw. . . . +19,9 cal.

Natriumsulfocyanid. Man erhielt nach demselben Verfahren im Mittel dreier Versuche +14,12 cal bei 14°, woraus sich berechnet:

Na + S_2 + Cy = NaSCyS gelöst . . . . +77,1 cal.

Ammoniumsulfocyanid. Eine Lösung von Sulfocyanwasserstoffsäure wurde mit Ammoniak behandelt, wobei sich im Mittel +12,55 cal bei 14,5° entwickeln. Die Lösungswärme wurde im Mittel gleich —5,67 cal bei 12° gefunden, und demnach hat man:

N + H_4 + Cy + S_2 = NH_4SCyS fest . . . +59,12 cal.

Silbersulfocyanid. Es wurde Silbernitrat mit Sulfocyanwasserstoffsäure versetzt und man erhielt:

$$AgO,NO_5 + HSCyS = AgSCyS + NO_3,HO \quad \ldots\ldots \quad +22{,}44 \text{ cal}$$

bei 15,5°, woraus sich berechnet:

$$Ag + S_2 + Cy \text{ Gas} = AgSCyS \quad \ldots\ldots \quad +16{,}5 \text{ cal.}$$

Bleisulfocyanid. Die Reaktion:

$$C_4PbH_3O_4 + KSCyS = PbSCyS + C_4H_3KO_4 \text{ entw. bei } 14^\circ \quad \ldots \quad +3{,}68 \text{ cal},$$

woraus sich berechnet:

$$Pb + S_2 + Cy = PbSCyS \quad \ldots\ldots\ldots \quad +21{,}8 \text{ cal.}$$

Quecksilbersulfocyanid. Eine Lösung von Quecksilberchlorid wurde durch Kaliumsulfocyanid gefällt, wobei man bei 13,5° erhielt:

$$HgCl + KSCyS + HgSCyS + KCl \quad \ldots\ldots \quad + 7{,}3 \text{ cal.}$$

Hieraus berechnet sich:

$$Hg + S_2 + Cy \text{ Gas} = HgSCyS \quad \ldots\ldots \quad +18{,}0 \text{ cal.}$$

Wenn man die Bildungswärme der Sulfocyanide aus den Elementen vergleicht, so findet man, daſs sie zwischen denen der entsprechenden Jodide und Bromide stehen. (C. r. **94.** 797—800. [20.*] März.)

3. Anorganische Chemie.

Dumas, Über den *Kohlensäuregehalt der Luft.* Der normale Kohlensäuregehalt der Luft ist das Resultat verschiedener Ursachen, teils lokaler, teils allgemeiner geologischer Natur. Zu jenen gehören in erster Linie der Respirationsprozeſs der Tiere, die Verbrennung und Verwesung organischer Substanzen, wodurch Kohlensäure erzeugt und andererseits der Lebensprozeſs der Pflanzen, sowie die Bildung von Nebeln und Wolken in der Atmosphäre, durch welche Ursachen Kohlensäure wiederum der Atmosphäre entzogen wird. Zu den letzteren gehört das Ausströmen von Kohlensäure aus Erdspalten und Vulkanen und die Bildung von kohlensaurem Kalk in den Wässern (Schlösing). Hiernach ist eine genaue Kenntnis des Normalgehaltes und der Schwankung desselben für mehrere der bedeutungsvollsten Naturerscheinungen von hoher Wichtigkeit, aber die Bestimmung dieses Gases ist groſsen Schwierigkeiten unterworfen. Versucht man, dieselbe mittels eines in einem groſsen Gefäſs aufgefangenen Volums Luft auszuführen, so ist geringe Garantie für die Genauigkeit geboten, denn wenn man z. B. einen Ballon von 10 l mit Luft füllt, um die Kohlensäure darin durch Absorption mittels Kalk- oder Barytwasser zu bestimmen, so beträgt die Gesamtmenge der Kohlensäure nur etwa 3 ccm, also noch nicht 5 mg. Der Fehler kann demnach leicht bis zu 10 p. c. ansteigen. Eine andere Methode besteht darin, einen Luftstrom durch Absorptionsapparate streichen zu lassen, und die Gewichtszunahme derselben zu bestimmen. Hierbei aber treten andere Fehlerquellen auf, denn da der Luftstrom langsam sein muſs, so ist man genötigt, den Versuch längere Zeit fortzusetzen. Dauert derselbe z. B. 24 Stunden lang, und giebt man dem Strom eine Geschwindigkeit von 4 m in der Sekunde, so würde man bei einem in Paris ausgeführten Versuche dieser Art mit einer Luft beginnen, die aus dem Departement der Seine geschöpft ist, und mit einer anderen endigen, welche je nach der Windrichtung aus dem Departement der Rhone oder aus Belgien stammt. Ebensowenig läſst sich in diesem Fall vermeiden, daſs während der Versuchsdauer Luft durch den Apparat streicht, welche anfangs aus der Ebene, in späterer Zeit vielleicht aus groſser Höhe stammt, oder am Tage Kohlensäure zur Absorption zu bringen, welche in der Nacht entwickelt worden ist etc. Weiter kann auch die Natur der absorbierenden Substanz selbst Fehler veranlassen, denn wenn das hierzu benutzte Kali organische Substanzen enthält, so wird Sauerstoff gebunden, und dasselbe ist der Fall, wenn der mit Kalilauge befeuchtete Bimsstein Eisenoxydul enthält. Von den in der neueren Zeit ausgeführten Versuchen hält der Vf. die von Schulze in Rostock und von Reiset in Paris für die genauesten, welche übereinstimmend im Mittel einen Kohlensäuregehalt von 3 Volumprozenten ergeben haben (**79.** 451; **80.** 417. 447). Gleichwohl besitzt der Gegenstand Interesse genug, um eine weit gröſsere Ausdehnung derartiger Versuche wünschenswert zu machen, und dieselben namentlich an möglichst zahlreichen Orten sehr verschiedener geographischer Lage und

verschiedener Höhe der Atmosphäre auszuführen. Vf. weist darauf hin, dafs eine vorzügliche Gelegenheit zur Ausführung solcher Bestimmungen durch die bevorstehenden Beobachtungen des Venusdurchganges dargeboten ist, wo man in der Lage sein wird, nicht nur jene Bedingungen, sondern auch noch die der *gleichzeitigen Beobachtung* zu erfüllen. Es dürfte daher der Mühe lohnen, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Punkt zu lenken, damit sie die günstige Gelegenheit nicht unbenutzt vorüber gehen lassen. (C. r. **94**. 589—594. [6.*] März. Paris.)

P. Hautefeuille und **J. Chappuis**, Über die *Bildung von Ozon durch das elektrische Effluvium*. Wird Sauerstoff in den bekannten Ozonisationsröhren ozonisiert, so nimmt der Druck allmählich ab und erlangt schliefslich eine Grenze, welche bei unveränderter Temperatur nahezu konstant bleibt, wenn auch die elektrischen Entladungen fortgesetzt werden. Mit Sauerstoff aber, welcher stark verdünnt ist (50 mm), tritt eine unerwartete Erscheinung ein, indem die Quecksilbersäule des zur Bestimmung des Druckes dienenden Manometers langsam und regelmäfsig schwankt. Die Spannung des gebildeten Ozons geht durch ein Maximum, dann nimmt sie ab und geht durch ein Minimum, für welches die Spannung Null ist, da die Schwefelsäure wieder ihr ursprüngliches Niveau erreicht hat. Diese beiden umgekehrten Erscheinungen wiederholen sich, so lange der elektrische Strom anhält. Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte man annehmen, dafs die periodische Zerstörung des Ozons eine notwendige Konsequenz des exothermischen Charakters seiner Zersetzung ist, welche nur bei geringem Druck eintritt, weil unter solchen Umständen die Stabilität des Ozons jedenfalls vermindert ist; es liefsen sich die elektrischen Erscheinungen aber auch durch eine Modifikation der elektrischen Entladungen bei einem gewissen Ozongehalt oder einer gewissen Verminderung des Druckes erklären. Versuche mit Gemengen von Fluosilicium und Sauerstoff weisen diese letztere Annahme als unstatthaft zurück, wie aus früher beschriebenen Versuchen hervorgeht: es tritt keine wahrnehmbare Modifikation ein (**80**. 787); jedenfalls liegt also die Ursache des Zurückgehens in einer Entwickelung von Wärme, denn man kann dieselbe, wenn der Sauerstoff mit Ozon gesättigt ist, unter einem Drucke, bei welchem sie nicht freiwillig eintritt, hervorrufen, indem man die Zahl der Entladungen so vermehrt, dafs die Flächenabkühlung des Apparates nicht mehr ausreicht, um die ursprüngliche Temperatur zu erhalten. Bei Drucken zwischen 50 und 100° ist die Oscillation weniger regelmäfsig: das Minimum der Spannung des Ozons ist veränderlich, bald gleich Null, bald wenig von der Maximalspannung verschieden, je nach dem Druck des Gases, der Temperatur, bei welcher man arbeitet, und auch der Länge der Induktionsfunken.

Die Vff. haben noch eine andere auffällige Erscheinung beobachtet, welche darin besteht, dafs die Unterbrechung der Entladungen, wenn sie nur kurze Dauer hat, in der Phase der Umwandlung des Ozons in Sauerstoff diesen Vorgang nur momentan aufhalten kann, denn sobald man den Strom von neuem passieren läfst, setzt sich die Verminderung des Druckes fort, selbst wenn die Unterbrechung eine Minute gedauert hätte. Diese Thatsache läfst sich nicht durch eine Veränderung der Leitungsfähigkeit infolge der Zusammensetzung oder des Druckes des Gases erklären, denn dasselbe Gas kann mit Ozon angereichert werden, wenn man es nach einer längeren Unterbrechung wieder elektrisiert; offenbar hängt das Zurückgehen damit zusammen, dafs die kalten Wände des Apparates die Temperatur des Gases nicht augenblicklich auf die Anfangstemperatur zurückführen. Diese Erklärung findet eine Stütze in der Thatsache, dafs die Beimengung eines die Wärme gut leitenden Gases, z. B. Wasserstoff, der raschen und intermediären Zerstörung des Ozons unter schwachem Druck entgegen wirkt.

Die Umwandlung des Ozons in Sauerstoff während der Elektrisierung ist limitiert; es stellt sich also zwischen der freiwilligen Wiederzersetzung des Ozons ein Gleichgewicht her. (C. r. **94**. 646—649. [6*] März.)

A. P. Smith und **W. B. Löwe**, *Dissociation des Chlors*. Die Vff. beobachteten, dafs, wenn man Chlor, welches zuvor auf 1030° erhitzt ist, in eine Lösung von Jodkalium leitet, weniger Jod abgeschieden wird, als durch unerhitztes Chlor; sie drücken sich hierüber in der Weise aus, dafs sie sagen: 1 g Chlor wird 0,744 g bei 1030°. Was aus dem Rest geworden ist, ist nicht gesagt. (Chem. N. **45**. 85. 24. [16*] Febr. London, Chem. Soc.)

W. Flight, *Darstellung von reinem Stickstoff*. Vf. vermochte weder durch Phosphor, noch durch Kaliumpyrogallat oder Hyposulfit, noch durch eine Legierung von 2 Tln. Kalium 1 Tl. Natrium, noch endlich durch rotglühendes, metallisches Kupfer die letzten Spuren von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft zu entfernen. In allen Fällen ist der Stickstoff sauerstoffhaltig und giebt mit Kaliumpyrogallat noch eine braune Färbung. dagegen gelang die Darstellung von reinem Stickstoff durch Überleiten des Gases über eine grofse Oberfläche von frisch gefälltem Eisenoxydul. (Chem. N. **45**. 105. 10. [2.] März, London, Chem. Soc.)

A. Joly, Über die *Sättigung der Phosphorsäure durch Basen und über die chemische*

Neutralität. Berthelot und Luginin haben bei ihren kalorimetrischen Untersuchungen über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkali und alkalische Erden gezeigt, dafs nur das erste Äquivalent der Base eine Wärmeentwickelung giebt, welche gleich derjenigen ist, die durch starke einbasische Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) frei gemacht wird, und dafs das zweite und dritte Äquivalent der Base, dies ganz, jenes zum Teil durch Auflösung oder Einwirkung von Säuren eliminiert wird. Demnach ist die Phosphorsäure nicht im eigentlichen Sinne des Wortes als eine dreibasische Säure zu betrachten, wie etwa die Citronensäure, sondern vielmehr als eine einbasische Säure mit gemischter Funktion. Andererseits haben andere Forscher gefunden, dafs man, um ein Äquivalent Phosphorsäure so zu neutralisieren, dafs Lackmus davon gebläut wird, $1^1/_2$ Äq. Natron nötig hat. Zur Neutralisation von 1 Äq. PO_8Na_2H, dessen Reaktion alkalisch ist, braucht man 0,76 Äq. Salzsäure oder 0,78 Äq. Phosphorsäure; zur Sättigung von Phosphorsäure durch Ammoniak ist 1,23—1,25 Äq. nötig. Das zweite Äquivalent Alkali ist daher durch die Säure nicht in demselben Grade gesättigt wie das erste.

Der Vf. hat diese Sättigungsversuche mit löslichen Basen wieder aufgenommen, dabei aber als Indikator statt des Lackmus einen unter dem Namen Orange Nr. 3 (Poirrier) und noch einen anderen Farbstoff, das Helianthin, welches dieselbe chemische Konstitution zu besitzen scheint, angewendet. Das Orange Nr. 3, das Helianthin, sowie das Tropäolin OO von O. Witt werden in verschiedenen industriellen Laboratorien in der Alkalimetrie angewendet. Die verdünnten wässerigen Lösungen dieser Farbstoffe, welche gelb sind, werden nur durch *freie* Säuren rot, was Miller für das Tropäolin nachgewiesen hat.

Die gewöhnlichen Phosphatlösungen mit nur 1 Äq. Natron, Kali oder Ammoniak, welche Lackmus stark röten, sind gegen Helianthin neutral, wie die entsprechenden Nitrate. Das erste Äquivalent Alkali verhält sich also gegenüber der gewöhnlichen Phosphorsäure wie zu den eigentlichen einbasischen Säuren. Setzt man zu einer titrierten, mit Orange Nr. 3 oder Helianthin (2 Tropfen einer 0,05-prozentigen Lösung auf 50 ccm Flüssigkeit) gefärbten Phosphorsäurelösung eine Alkalilösung (Kali, Natron oder Ammoniak), bis die rote Farbe verschwindet, so braucht man dazu genau 1 Äq. Alkali. Vf. hat die Konzentration der Säure und Alkalilösungen verschieden variiert und immer dasselbe Resultat erhalten. Auch mit Lösungen, welche aus einem bekannten Gewichte Phosphorsäureanhydrid dargestellt waren, wurden Titrierungsversuche gemacht. Eine solche, die im Liter 11,84 g PO_5 (1 Äq. = 6 l) enthielt, verlangte 11,70 und 11,83 g Natron, 11,76 g Kali und 11,80 g Ammoniak; eine zweite Lösung enthielt 18,09 g PO_5 (1 Äq. = 4 l) und gab mit Soda 17,98 g, mit Pottasche 18,09, mit Ammoniak 18,2 g. Indem er ferner zu einer titrierten Lösung des Phosphates PO_8Na_2H (1 Äq. = 2 l) Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure mit bekanntem Titer bis zur Sättigung zusetzte, fand man, dafs, um 25 ccm Säure (enthaltend 0,302 g) zu neutralisieren, 0,301 g PO_5 oder eine äquivalente Menge von HCl und SO_3 nötig waren. Bei diesen Versuchen nimmt die Rotfärbung gradatim ab, wenn man sich der Sättigungsgrenze nähert und macht zuletzt einer braungelben Färbung Platz, welche der Neutralität entspricht. Durch Zusatz von wenig Tropfen Alkali tritt dann die rein gelbe Färbung auf. Wenn auch der Farbenübergang des Helianthins oder Orange nicht dieselbe Schärfe zeigt wie der des Lackmus, so haben jene doch den Vorzug, mit hinreichender Genauigkeit die Bestimmung der freien Phosphorsäure zu gestatten, und da die Kohlensäure ohne Einwirkung auf die Farbstoffe ist, so kann man bei solchen Titrierversuchen auch Carbonate anwenden, ohne erwärmen zu müssen. Die Sättigung der Phosphorsäure kann auch mit Barytwasser geschehen, doch mit einigen Vorsichtsmafsregeln, worauf der Vf. später zurückkommen wird.

Schliefslich hebt Vf. noch einige Punkte hervor, die für die Anwendung der genannten Farbstoffe (Orange Nr. 3 und Helianthin) als Indikator von Wichtigkeit sind. Die Metallsalze (z. B. des Kupfers, des Zinks), welche man als neutral bezeichnet, verhalten sich, sobald sie frei von jeder Spur freier Säure sind, gegen jene Farbstoffe gleichfalls neutral. Man kann mit Hilfe derselben leicht die Doppelzersetzungen Wenzels über die Bewahrung der Neutralität der Salze leicht als *Vorlesungsversuch* ausführen. Ebenso die Versuche von Richter über die Fällung der Metalle durch andere, ohne dafs die Neutralität sich ändert. (C. r. **94.** 529—31.)

Alois Schuller, Über die *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes während der Verbrennung.* Bei Gelegenheit der Bestimmung der Verbrennungswärme des Wasserstoffes (**77.** 593) bemerkte Vf. während der Verbrennung des Sauerstoffes im Wasserstoffe aufser der gewöhnlichen sehr kleinen Flamme eine zweite viel gröfsere blaue sogen. Flamme, deren nähere Untersuchung zu dem Resultate führte, dafs während der Verbrennung von Sauerstoff und Wasserstoff unter gewissen Umständen auch Wasserstoffhyperoxyd entsteht.

Nachdem schon frühere Versuche darauf hinwiesen, dafs jene blaue Flamme durch

nebensächliche Umstände bedingt ist, suchte Vf. vor allem diese zu ermitteln. Dabei zeigte sich, dafs die Flamme nicht sichtbar ist, wenn Wasserstoff in Sauerstoff verbrennt, sondern nur bei der Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff, vorausgesetzt, dafs beide luftfrei sind; ferner, dafs sie besser hervortritt, wenn zu einem der Gase ein wenig schweflige Säure gefügt wird, hingegen verschwindet, wenn die Gase über Kalihydrat geleitet werden. Infolge dessen entfernte Vf. die Schwefelsäure, aus der die Gase eine Spur von schwefliger Säure aufgenommen zu haben scheinen, aus dem Gasbehälter; nun war die blaue Flamme nicht mehr sichtbar, wurde es aber sogleich, nachdem schweflige Säure hinzugefügt wurde Die verschiedenen Versuche führten alle zu übereinstimmenden Resultaten, es mochte ein kleiner oder grofser Verbrennungsraum von 5 ccm bis 500 ccm zur Anwendung kommen, gleichgültig, ob elektrolytische oder auf andere Weise dargestellte Gase verwendet wurden. Alles das zeigt, dafs jene blaue Flamme mit dem Gehalte der Gase an schwefliger Säure in Zusammenhang steht.

Während dieser Versuche wurde jedesmal auch das gebildete Wasser untersucht. Es fand sich darin eine Spur von Schwefelsäure, so oft die blaue Flamme sichtbar war, welche fehlte, sobald letztere nicht auftrat. Aufserdem erhielt das Wasser gewöhnlich auch Wasserstoffhyperoxyd, welches mit Jodzinkstärke und Eisenvitriol, ferner mit übermangansaurem Kali, endlich mit der sogenannten Überchromsäurereaktion nachgewiesen wurde. —

Diese an sich interessante Thatsache bildete den Gegenstand der ferneren Versuche. Vor allem überzeugte Vf. sich davon, dafs unter gewissen Bedingungen H_2O_2 entsteht, sowohl wenn H in O, als auch wenn O in H verbrennt, dafs aber die gebildete Menge nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden ist. Ein wesentliches Moment ist die Geschwindigkeit, mit der das brennende Gas in das die Flamme umgebende Gas eindringt; ist diese Geschwindigkeit sehr gering, so zeigen sich nur Spuren von H_2O_2, während bei namhaftem Überdrucke auffallende Reaktionen erhalten werden. So erhielt man in einem Falle während der Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff bei Zimmertemperatur Wasser, welches in 1 g 0,0008 g H_2O_2, also nahezu 0,001 des ganzen enthielt, und scheint es dem Vf. sehr wahrscheinlich, dafs unter günstigeren Bedingungen bedeutend mehr entstehen könne. Die Gegenwart von SO_2, während sie einerseits die blaue Flamme bedingt, vermindert die Menge, resp. verhindert das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd, zugleich wird die entsprechende Menge der schwefligen Säure in Schwefelsäure verwandelt. Diese, sowie andere Erfahrungen deuten darauf hin, dafs jenes blaue Licht in der Vereinigung von H_2O_2 und SO_2 zu H_2SO_4 seinen Grund habe.

Die erwähnten Umstände erklären einerseits, weshalb bei den oben erwähnten kalorimetrischen Messungen kein Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden konnte; denn bei der langsamen Verbrennung scheint sich nicht mehr gebildet zu haben, als durch den minutiösen Gehalt der Gase an schwefliger Säure gebunden wurde; andererseits auch den geringen Gehalt des Wassers an Schwefelsäure; letztere scheint nicht als solche, sondern als schweflige Säure in den Verbrennungsraum gelangt zu sein.

Dieselben Umstände scheinen auch den grünen Saum der Wasserstoffflamme zu erklären, der sich bei Gegenwart von Jod zeigt; die gleichzeitige Bildung von Jodsäure, die G. Salet (**75**. 386) nachgewiesen hat, ist wahrscheinlich auch mit dem Auftreten des Wasserstoffhyperoxydes in Zusammenhang zu bringen.

Nach den mitgeteilten Thatsachen schien es wahrscheinlich, dafs auch im dritten Falle der Verbrennung, nämlich während der Explosion des Knallgases, neben dem Wasser auch Wasserstoffhyperoxyd entstehe, welche Voraussetzung der Versuch bestätigte. Bei allen darauf bezüglichen Versuchen konnte es nachgewiesen werden; eine kaum merkliche Menge des bei der Explosion gebildeten Wassers gab die Jodreaktion, und ein Tropfen genügte, die Überchromsäurereaktion auffallend zu zeigen.

Während der Explosion scheint sich das Wasserstoffhyperoxyd in noch gröfserer Menge zu bilden, als bei der gewöhnlichen Verbrennung, es ist dem Vf. aber bisher nicht gelungen, eine verläfsliche quantitative Bestimmung auszuführen, weil sämtliche Röhren bei der verwendeten Länge von ungefähr 1 m zerschmettert wurden. Diese mifsglückten Versuche führten aber zu einem in anderer Beziehung interessanten Resultate. Es waren nämlich sämtliche Röhren sehr stark, so zwar, dafs eine der schwächsten erst bei 100 Atmosphären anhaltendem Drucke barst; dazu kommt noch, dafs jedesmal nur der von der Entzündungsstelle entfernteste Teil zerschmettert wurde, selbst dann, wenn er bei 3 mm Wandstärke nur 3—4 mm lichte Weite hatte, woraus folgt, dafs sehr reines Knallgas, wie es Vf. verwendet hat, in langen Röhren in dem von der Zündstelle entferntesten Teile einen bisher nicht geahnt grofsen Druck verursacht. Dasselbe gilt auch dann noch, wenn die Röhren durch eine oder zwei Einschnürungen bis auf 2 mm verengt sind; aber schon ein geringer Gehalt an Luft verändert das Resultat wesentlich. Vf. glaubt dies folgendermafsen erklären zu können.

Infolge des an der Entzündungsstelle auftretenden namhaften Druckes wird das noch unverbrannte Gas mit großer Geschwindigkeit die Röhre entlang geschleudert; die sich langsamer fortpflanzende Entzündung trifft daher immer stärker komprimiertes Gas, weshalb der Druck im entsprechenden Röhrenteile immer mehr zunimmt, bis endlich am Ende der Röhre die heftigste Wirkung auftritt. An dieser Stelle war bei diesen Versuchen der Druck viel größer, als er nach BUNSEN (Gasometrische Methoden 1875. 256) bei gleichzeitiger Entzündung des ganzen Gemenges im günstigsten Falle hätte sein können. Das hier vorausgesetzte Vordringen des Knallgases haben auch MALLARD und LE CHATELIER zur Erklärung der von ihnen beobachteten Zunahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung angenommen.

Aus dem Angeführten folgt unter anderem, daß bei präzisen Bestimmungen der Bildungswärme des Wassers auf das sich bildende H_2O_2 Rücksicht genommen werden muß; daß ferner im Falle der Explosion überdies der durch die Erschütterung verursachte Wärmeverlust in Erwägung gezogen werden muß. (WIED. Ann. **15.** 289—92. Februar. [Dez. 1881.] Budapest.)

E. Filhol und **Senderens**, Über das *Verhalten einiger neutralen Phosphate zu Lackmus.* Im vorigen Jahre (**81.** 675) haben die Vff. ein Phosphat und ein Arseniat des Natriums beschrieben, welche gegen Lackmus vollständig neutral sind und gut krystallisieren. Bezüglich des Phosphates ist im Laufe weiterer Untersuchungen folgendes konstatiert worden. Setzt man zu einer Lösung von reiner Phosphorsäure allmählich und mit großer Vorsicht eine Lösung von reinem kaustischem Natron, so tritt ein Moment ein, in welchem diese Flüssigkeit sowohl durch eine Spur von Säure weinrot gefärbtes, als durch eine Spur von Alkali gefärbtes Lackmus rot färbt. Dieser Punkt ist ziemlich schwer zu bestimmen. Die Flüssigkeit läßt sich bei gelinder Wärme bis Sirupsdicke konzentrieren, ohne daß sie beim Abkühlen Krystalle abscheidet. Man erlangt aber eine gute Krystallisation, wenn man das Abdampfen unter dem Rezipienten der Luftpumpe unter konzentrierter Schwefelsäure fortsetzt. Die Krystalle sind gegen Lackmus neutral, ebenso die Mutterlauge, aus der sie sich abgeschieden haben. Dieses Salz kann als eine Verbindung von 1 Mol. Mononatriumphosphat mit 1 Mol. Dinatriumphosphat angesehen werden. Es enthält 3 Äq. Krystallisationswasser und krystallisiert in schiefen rhombischen Prismen. Bei 110° verliert es sein Krystallisationswasser, ohne zu schmelzen; bei 200° verliert es sein Konstitutionswasser, schmilzt und bildet nach dem Abkühlen eine glasige, vollkommen durchsichtige Masse. Konzentriert man eine Lösung dieses Sesquinatriumphosphates in einem Strome trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man Krystalle mit 15 Äq. Krystallwasser, welche bei 55° in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei 200° Spuren von Wasser abgeben.

Bei der Darstellung dieses Phosphates ist die geringste Spur von überschüssiger Säure oder Base hinreichend, um zu bewirken, daß sich aus der konzentrierten Lösung Krystalle von Dinatriumphosphat abscheiden, welche deutlich alkalisch reagieren, während sie sich aus einer sauren Flüssigkeit abscheiden. Das entsprechende Sesquikaliumphosphat darzustellen, gelang nicht, ebenso wenig Erfolg hatten die Versuche zur Hervorbringung des Ammoniaksalzes, wohl aber wurden neutral reagierende Doppelsalze aus Natrium und Kalium, resp. Natrium und Ammonium erhalten. Das Natronkaliumphosphat krystallisiert in schönen prismatischen Nadeln und hat die Formel $4PO_5,3(NaO,HO)3(KOHO)44HO$; das Ammoniaksalz enthält 6 Mol. Krystallwasser; es ist sehr unbeständig und spaltet sich mit großer Leichtigkeit bei Berührung mit Wasser in einbasisches und dreibasisches Phosphat. (C. r. **94.** 649—50. [6.*] März.)

Aug. Bernthsen, Über das *unterschwefligsaure (hydroschwefligsaure) Natron.* Alle bis jetzt bekannten Thatsachen befinden sich mit der vom Vf. für dieses Salz aufgestellten Formel $Na_2S_2O_4$ in vollem Einklange. (LIEB. Ann. **211.** 285--305. Mitte Febr.)

L. Troost, Über *neue Verbindungen des Ammoniaks mit Salpetersäure und Essigsäure.* Vf. beschreibt folgende Verbindungen: 1. $NO_5HO,NH_3 + {}^3/_2NH_3$, ist fest bei einer Temperatur unter —22°; es schmilzt langsam zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit; 2. $NO_5HO,NH_3 + 3NH_3$, erstarrt erst unter —55°; 3. $C_4H_4O_4,NH_3 + 3NH_3$, schmilzt bei —18° und bleibt überschmolzen bis —40°; 4. $C_4H_4O_4,NH_3 + 6NH_3$, schmilzt bei —32° und bleibt überschmolzen bis —50°. (C. r. **94.** 789—92. [20.*] März.)

Maurice Prud'homme und **Felix Binder**, Über *Chromsäure und die Chromate.* Abgesehen von der Bildung von Doppelchromaten und Doppelsalzen durch Addition lassen sich für die Wechselzersetzung zwischen dem Kaliumdichromat und den zweiatomigen Metallsalzen folgende Gleichungen aufstellen:

$$K_2Cr_2O_7 + M''Cl_2 = M''Cr_2O_7 + 2KCl$$
$$K_2Cr_2O_7 + M''Cl_2 = M''CrO_4 + 2KCl + CrO_3.$$

Bei den Bariumsalzen tritt die zweite Reaktion ein. Es bildet sich neutrales Barium-

chromat, Chlorkalium und freie Chromsäure, deren Gegenwart leicht durch Bariumsuperoxyd und Äther, durch Indigcarmin oder Anilinsalze nachgewiesen werden kann. Die Lösung der Chromsäure kann außer dem Chlorkalium nur noch Chlorbarium oder Bariumdichromat enthalten. Sie scheidet nach einiger Zeit eine geringe Menge neutrales Bariumchromat aus, welches wahrscheinlich in Lösung befindlich war. Durch diese eigentümliche Darstellungsweise der Chromsäure erhält man dieselbe demnach frei von jeder anderen freien Säure. Dieses Verhalten bildet eine neue Stütze für die Ansicht, daß das Kaliumdichromat eine molekulare Verbindung von neutralem Chromat und leicht deplazierbarer Chromsäure ist. In der That lassen sich viele Dichromate (NH_4, K, Ca etc.) durch direkte Einwirkung eines Moleküls CrO_3 auf ein Molekül des entsprechenden neutralen Chromates darstellen. Wenn man umgekehrt Kaliumdichromat mit einem Alkali, einer alkalischen Erde oder den entsprechenden Carbonaten behandelt, so entsteht nicht selten ein Doppelchromat. Erhitzt man Metalloxyde: $Zn(OH)_2$, $Al_2(OH)_6$, $Cu(OH)_2$, $Cr_2(OH)_6$ mit Kaliumdichromat, so entsteht neutrales Kaliumchromat und ein Chromat der Base.

Gewisse Chromate, welche man (wie das Zink) nur durch Einwirkung von Chromsäure auf die Carbonate oder Oxyde erhalten könnte, bilden sich leicht nach dieser neuen Methode. Dieselbe giebt auch Aufschluß über die Bildung des Chromchromates, wenn man Kaliumdichromat mit Schwefelsäure oder unterschwefligsaurem Natron behandelt. Es bildet sich zuerst $Cr_2(OH)_6$, auf welches das überschüssige Kaliumdichromat unter Bildung eines Chromchromates einwirkt. Endlich erhält man auch mit Natriumdisulfit dasselbe Resultat. Gießt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Kaliumdichromat in Natriumdisulfit von 30° B., so erhält man eine grüne Flüssigkeit, welche bald zu einer Masse gesteht infolge der Bildung eines schönen grünen Chromoxydes. Wendet man das Dichromat in Überschusse an, so erhält man braunes Chromchromat. (Bull. Par. **37.** 194—96. 5. März. Paris, Soc. Chim.)

R. Cowper, *Analyse eines Stückes oxydierten Eisens vom Kondensator des Schiffes „Spartan“.* Die Probe bestand aus einer braunen Substanz mit verschiedenen glänzenden schwarzen Partikeln, fast aussehend wie verrostetes graues Roheisen. Das spez. Gewicht war 2,63. Die Masse war sehr zerreiblich. Der in Säuren unlösliche Rückstand bestand aus 12,57 C, 0,24 H, 16,98 SiO_2, 0,12 Fe_2O_3, 0,06 Al_2O_3, 0,15 CaO und 0,02 MgO. Die Zusammensetzung des löslichen Teiles ist folgende: 0,38 Kupferoxyd, 2,21 Eisen, 42,33 Eisenoxydul, 0,16 Thonerde, 1,02 Manganoxyd, 0,05 Kobaltoxyd, 0,11 Natron, 5,24 Phosphorsäure, 0,31 Schwefelsäure, 2,08 Chlor, 0,11 Vanadinsäure, 16,71 Wasser, Summa 102,55. Dieses analytische Ergebnis ist insofern interessant, als die Substanz nicht eine Spur von metallischem Eisen enthielt, daß der Eisenoxydulgehalt sehr bedeutend größer war, als der Eisenoxydgehalt, und daß auch eine beträchtliche Menge Chlor in Verbindung mit Eisen und Mangan gefunden wurde. Gewöhnliches verrostetes Gußeisen enthält 65,4 p. c. Fe_2O_3 und 7,42 p. c. FeO. (Chem. N. **45.** 105. 10. [2.] März, London, Proc. R. S. of New-Süd-Wales.)

D. Tommasi und **G. Pellizzari,** *Veränderung des Eisenoxydhydrates beim Aufbewahren.* Bekanntlich verliert das Eisenoxydhydrat selbst beim Aufbewahren unter Wasser die Eigenschaft, sich in Säuren zu lösen. Vf. hat dieses Verhalten untersucht und gefunden, daß die Veränderung nicht auf einer vollständigen, sondern nur teilweisen Umwandlung des löslichen Hydrates in unlösliches beruht. Außer der letzteren bildet sich immer eine kleine Menge von in Wasser löslichem Hydrat. Das Licht übt auf diese Veränderung nur geringen Einfluß aus. (Bull. Par. **37.** 196—97. 5. März. Paris, Soc. Chim.)

J. Violle, Über den *Siedepunkt des Zinks.* Dieser liegt nach den Versuchen des Vf's. bei 930°, was mit dem von Becquerel beobachteten (932°) nahezu übereinstimmt, während H. Sainte-Cl. Deville und L. Troost 1040° fanden. (C. r. **94.** 720—22. [13.*] März.)

L. Troost, Über den *Siedepunkt des Zinks.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Angabe des Siedepunktes 1040° (siehe die vorstehende Notiz) auf älteren Versuchen aus dem Jahre 1859 beruht. Später haben S.-Cl. Deville u. Troost den Siedepunkt gleich 942° gefunden. (C. r. **94.** 788—89. [20.*] März.)

Lecoq de Boisbaudran, Über *krystallisiertes Galliumoxychlorid.* Vf. beschreibt ein Salz von der Formel $Ga_6O_6Cl_6 + 14Aq$, welches man schreiben kann:

$$(Ga_2Cl_6 + 12H_2O) + 2\ (Ga_2O_3 + H_2O).$$

Es erscheint unter dem Mikroskope in Form von Oktaëdern, welche auf das polarisierte Licht ohne Einwirkung sind, sich in Wasser sehr schwer lösen und auch von kalter Salpetersäure nicht angegriffen werden; dagegen lösen sie sich, obgleich ziemlich langsam, in Chlorwasserstoffsäure und rasch in Kalilauge. (C. r. **94.** 695—97. [13.*] März.)

Maquenne, *Einwirkung von Ozon auf Mangansalze.* Ozon bewirkt in Lösungen von

Manganoxydulsalzen die Bildung eines braunen Niederschlages von Superoxydhydrat, Mn_2O_4,HO. Die Reaktion ist aber nicht so einfach, wie man gewöhnlich annimmt, indem man durch Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit auch andere Produkte, insbesondere Übermangansäure, erhalten kann. Wird eine Lösung von neutralem Manganosulfat mit Ozon versetzt, so entsteht sofort ein Niederschlag von Superoxydhydrat. Ist die Lösung verdünnt (z. B. 1,313 g Salz im Liter) und schwach mit Schwefelsäure angesäuert, so erscheint die von dem Niederschlage dekantierte Flüssigkeit deutlich rosa gefärbt. Übersteigt die Menge der freien Schwefelsäure 10 p. c., so entsteht kein Niederschlag, die Flüssigkeit wird rasch rot und zeigt im Spektroskop die charakteristischen Absorptionslinien der Übermangansäure und der Permanganate. Dieselbe Reaktion tritt ein, wenn der Säuregehalt 30 p. c. SO_3HO nicht übersteigt; darüber hinaus färbt sich zwar die Flüssigkeit stark, aber giebt keine Absorptionslinien. Es entsteht nämlich dann nur schwefelsaures Manganoxyd. In Lösungen, welche mehr Mangan enthalten (13,13 g Salz im Liter) entsteht immer ein Niederschlag von Superoxyd, so lange sie nicht mehr als 50 p. c. freie Schwefelsäure enthalten. Darüber hinaus bildet sich nur rotes Sesquisulfat.

Salpetersaures Manganoxydul giebt in verdünnten, schwach sauren Lösungen sofort einen Niederschlag; enthalten sie einen Überschuſs von Säure zwischen 5 und 48 p. c. NO_5, so entsteht Übermangansäure ohne Niederschlag; bei der letzten Konzentration ist die Farbe etwas gelblich, wahrscheinlich infolge der Bildung eines sehr unbeständigen Sesquimangannitrates. Lösungen, welche mehr Säure enthalten, werden augenblicklich durch Ozon gefällt.

Manganchlorür wird in neutraler Lösung durch Ozon gefällt; verdünnte und durch Salzsäure (bis 35 g HCl) angesäuerte Lösungen geben die Färbung der Übermangansäure, bei höherem Säuregehalte wird die Flüssigkeit braun und entwickelt Chlor. Eine neutrale Lösung von Manganacetat wird sofort gefällt; in sauren Flüssigkeiten tritt Braunfärbung ein; es entsteht keine Übermangansäure, sondern ein essigsaures Superoxyd.

Die Umwandlung des Manganoxyduls in Übermangansäure steht im Einklange mit den Prinzipien der Thermochemie, denn die Reaktion:

$$2(SO_3,MnO) + 5(O_2) + 3HO = 2(SO_3HO) + Mn_2O_7HO + 5(O_2)$$

entwickelt in verdünnter Lösung 41,2 cal (Berthelot und Thomsen). Die Umwandlung ist vollständig, was sich leicht durch folgenden Versuch beweisen läſst. Man teilt eine sehr verdünnte und schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung in zwei gleiche Teile, entfärbt den einen durch arsenige oder Oxalsäure und behandelt sie mit Ozon; alsbald nimmt sie genau ihre ursprüngliche Farbe wieder an, was man durch Vergleichung mit dem anderen Teile feststellt. (C. r. **94**. 795—97. [20.*] März.)

A. Ditte, *Einwirkung saurer Lösungen auf Zinnoxydul.* Das Zinnoxydulhydrat ist ein weiſses Pulver, welches, in Wasser suspendiert, lange Zeit gekocht werden kann, ohne sein Aussehen zu verändern; läſst man aber einen kleinen Krystall von Zinnchlorür hineinfallen, so färbt sich die ganze Flüssigkeit augenblicklich rosa und dann rot, und nach wenig Minuten ist das ganze Hydrat in krystallinisches Anhydrid verwandelt, welches bald grün, bald dunkelviolett ist. Fährt man mit Zusatz von Zinnchlorür fort, so wird das Oxydul allmählich farblos und verwandelt sich zuerst in ein dichtes krystallinisches Pulver, welches sich allmählich verändert und zuletzt einen weiſsen gelatinösen Niederschlag bildet. Nun wird bekanntlich das Zinnchlorür durch Wasser in freie Salzsäure und Oxychlorür, SnCl,4SnO,6HO, zersetzt. Setzt man zu letzterem, nachdem es in Wasser suspendiert ist, Krystalle von Zinnchlorür, so verwendelt es sich bald in kleine weiſse durchsichtige Krystalle eines zweiten Oxychlorürs, 2SnCl,3SnO,6HO, welches seinerseits wieder in eine dritte Verbindung, SnCl,SnO,4HO, übergeht. Endlich zersetzt das siedende Wasser diese Oxychlorüre in freie Säure und Zinnoxydul, welches sich in wasserfreiem und krystallisiertem Zustande abscheidet. Auf Grund dieses Verhaltens kann man sich leicht Rechenschaft geben von der Einwirkung eines Krystalles von Zinnchlorür auf in siedendem Wasser verteiltes Zinnoxydul: bei überschüssigem Oxydul strebt das Chlorür ein stabiles Oxychlorür zu bilden, und so entsteht allem Anscheine nach unter Entwickelung von Wärme das krystallisierte Oxychlorür 2SnCl,3SnO,6HO; aber dieses wird durch Wasser sofort in krystallisiertes Oxyd, Säure und Chlorür zersetzt, welche eine neue Menge Oxychlorür auf Kosten des Oxydulhydrates bilden, das leichter angreifbar ist als das wasserfreie krystallisierte Oxydul. Die Bildung des Oxychlorürs erfolgt nach dem Prinzipe der gröſsten Arbeit. Seine Zersetzung durch Wasser geschieht im Einklange mit dem Gesetze der Dissociation durch Flüssigkeiten. Man begreift, daſs infolge successiver Reaktionen, welche zwischen ganz geringen Mengen Substanz stattfinden, alles Oxydulhydrat in kurzer Zeit in wasserfreies und krystallisiertes Anhydrid umgewandelt werden kann, indem man den intermediären Zustand des Oxychlorürs passiert.

Setzt man statt Zinnchlorür einige Tropfen Salzsäure zu dem in Wasser suspendierten Oxydulhydrat hinzu, so geht es fast augenblicklich in den krystallinischen Zustand über. Die Salzsäure bildet zuerst Chlorür und es bleibt von ihr nur soviel in freiem Zustande zurück, als der Dissociation dieses Salzes durch Wasser entspricht. Sobald nur ein wenig Zinnchlorür auf diese Weise entstanden ist, tritt wieder der vorher beschriebene Fall ein.

Erhitzt man Zinnoxydulhydrat mit einer Lösung von Chlorammonium, so beobachtet man zuerst keine Veränderung, nach einiger Zeit aber färbt sich das Hydrat und man erhält zuletzt ebenfalls krystallisiertes Oxydul. Der Vorgang ist folgender:

Zuerst ist die Flüssigkeit schwach alkalisch, dann wird sie durch Dissociation des Ammoniaksalzes schwach sauer infolge einer Entwickelung von Ammoniak, durch fortgesetztes Kochen reichert sich die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure an und nun tritt der erste Fall wieder ein.

Auch Essigsäure bringt ähnliche Erscheinungen hervor: einige Tropfen zu dem Gemenge zugesetzt, bewirken alsbald die Umwandlung in krystallinisches Oxydul; Schwefelsäure aber bewirkt die Umwandelung nicht. (C. r. **94.** 792—94. [20.*] März.)

John Glover, *Verhalten von kupfer- und antimonhaltigem Blei zu Schwefelsäure.* Vf. teilt Versuche mit, welche Norman Cookson angeführt hat, um die Verwendbarkeit eines derartigen Bleies für die Konstruktion von Schwefelsäurekammern zu prüfen. Es wurden daraus Platten gewalzt, spiralig zusammengerollt und in die Bleikammern gebracht; durch den Gewichtsverlust wurde die Einwirkung der Säure bestimmt. Unlegiertes Blei zeigte 7,5 p. c. Verlust, ferner Blei mit:

0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75 p. c. Kupfer
verlor:					
7,1	7,1	7,5	9,1	8,5	8,7 p. c.
Blei mit:					
0,1	0,2	0,3	0,4	0,5 p. c. Antimon	
verlor:					
8,1	9,2	10,9	11,6	11,9 p. c.	

(Chem. N. **45.** 105—6. 10. März. [26. Jan.] Newcastle-upon-Tyne Chem. Soc.)

J. M. Eder und **G. Ulm,** Über das *Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron.* Die Vff. untersuchten die Löslichkeit des Quecksilberjodides in unterschwefligsaurer Natronlösung und fanden, daſs 1 Mol. Quecksilberjodid 2 Mol. unterschwefligsaures Natron zur Lösung erfordert. Diese Lösung zersetzt sich beim längeren Stehen, Verdunsten im Vakuum oder Erwärmen unter Ausscheidung eines gelblichen bis zinnoberroten Niederschlages, welcher aus variablen Mengen von Quecksilberjodür, Schwefelquecksilber und freiem, teils in Schwefelkohlenstoff löslichem, teils unlöslichem Schwefel besteht. Bei Anwesenheit von überschüssigem unterschwefligsaurem Natron enthält der Niederschlag keinen freien Schwefel. Jodkalium-Quecksilberjodid verhält sich ähnlich gegen unterschwefligsaures Natron. Der gelbe Niederschlag, welcher sich freiwillig aus der Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron ausscheidet, ist (infolge seines Gehaltes an Quecksilberjodür) lichtempfindlich; er wird im Lichte schwarz. Sogar die Lösung selbst ist lichtempfindlich, indem sie beim Stehen im Lichte 1,03 bis 1,1-mal mehr Niederschlag als im Dunkeln ausscheidet. Der beim Lichtzutritte ausgeschiedene Niederschlag enthält wesentlich mehr freien Schwefel, als der im Dunkeln erhaltene, während der Gehalt an Quecksilberjodür und Schwefelquecksilber ziemlich gleich bleibt. Alkohol fällt aus der Lösung $HgS_2O_3.(Na_2S_2O_3)_2$ und $HgJ_2(NaJ)_2$ bleibt gelöst. Metallisches Silber wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Quecksilberjodür, in Jodsilber umgesetzt. Aus diesen Reaktionen ziehen die Vff. den Schluſs, daſs sich beim Lösen von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron ein Doppelsalz, $HgJ_2.(Na_2S_2O_3)_2$, bilde und als solches in der Lösung enthalten sei. Alkohol bewirke nur eine Zersetzung, ohne die näheren Bestandteile auszuscheiden. (Wien. Anz. 1882. 37. [9.*] Febr. Wien.)

D. Tommasi, Über die *Stabilität des Kupferoxydhydrates.* Vf. hat den Einfluſs verschiedener Basen und Salze auf die Umwandlung des blauen Kupferoxydhydrates in schwarzes Anhydrid studiert und dabei gleichzeitig den Einfluſs der Temperatur beobachtet. Ohne auf die Einzelheiten der Untersuchung eingehen zu können, sei bemerkt, daſs in gewissen Fällen schon eine sehr geringe Spur gewisser Salze genügt, um die Entwässerung des Hydrates zu verhüten. So reicht z. B. eine 0,3-prozentige Lösung von Mangansulfat aus, um den Übergang des blauen Hydrates in schwarzes Anhydrid selbst beim Erhitzen bis 100° zu verhindern. (Bull. Par. **37.** 197—202. 5. März. Paris, Soc. Chim.)

J. **Lefort**, Über die *Einwirkung der Arsensäure und Phosphorsäure auf das wolframsaure Natron.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **25**. 200—11. Febr.; C.-Bl. 1881. 531.)

D. **Klein**, Über eine *neue Reihe Borowolframate.* Aufser den früher (**81**. 68. 444. 648. 676 und **82**. 34) beschriebenen Salzen hat Vf. eine andere Reihe dargestellt, welche er als *Boroquaduordeciwolframate* bezeichnet. Es sind dies die folgenden:

$$14\,WoO_3, Bo_2O_3, 3\,BaO, 5\,H_2O$$
$$14\,WoO_3, Bo_2O_3, 3\,K_2O, H_2O + 21\,Aq;$$
$$14\,WoO_3, Bo_2O_3, 3\,Ag_2O, H_2O + 7\,Aq;$$
$$14\,WoO_3, Bo_2O_3 (3^1/_2\,BaO, 1^1/_2\,Na_2O) 6\,H_2O + 29\,Aq;$$
$$14\,WoO_3, Bo_2O_3 (3^1/_2\,SrO, 1^1/_2\,Na_2O) 6\,H_2O + 29\,Aq.$$

(Bull. Par. **37**. 202—8. 5. März. Paris, Soc. Chim.)

W. **Flight**, *Analyse verschiedener alter Münzen und Metalllegierungen.* (Chem. N. **45**. 84—85. 24. [16.] Febr. London, Chem. Soc.)

Kleine Mitteilungen.

Über die **technischen Grundlagen der polizeilichen Kontrolle der Milch**, von Preusse. Nach einer eingehenden Besprechung über die Zusammensetzung der Milch und der zur Ermittelung ihres spezifischen Gewichtes zu verwendenden Apparate, darunter die Prüfung zweier neuer Aräometer aus Hartgummi und vernickeltem Messing, kommt Vf. zu den Instrumenten, welche die Fettbestimmung der Milch bezwecken. Das Feser'sche Laktoskop ist dort brauchbar, wo es sich um eine vergleichende Prüfung gröfserer Mengen Milch handelt; als Mittel zur Marktkontrolle entbehrt die laktoskopische Methode der notwendigen Verläfslichkeit für abgerahmte, tresp. gewässerte Milch. Hier bedarf man eines Instrumentes, das möglichst objektiv die Menge des Buterfettes zu Tage treten läfst. In dieser Beziehung bietet sich das sogen. Laktobutyrometer von Marchand dar, welches bei genauer Befolgung der von Tollens und Schmidt angegebenen Versuchsbedingungen, jedoch mit der Abweichung, dafs man einen Tropfen Alkalilösung hinzufügt, befriedigende Resultate liefert. Die aräometrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach Soxhlet hat sich bei ihrer Prüfung als nicht verwendbar für die Marktkontrolle erwiesen.

Ausführung der Kontrolle. Um den Verkehr mit den Produkten der Rindviehhaltung nicht zu sehr zu erschweren, andererseits aber auch den Konsumenten die nötige Sicherheit zu verschaffen, mufs von den Verkäufern gefordert werden, dafs sie ihre Ware stets unter dem richtigen Namen anbieten und verkaufen. Es erscheint daher zweckmäfsig, den Verkäufern aufzugeben, die Milchsorten in Gefäfsen zu Markte zu bringen, welche mit deutlich erkennbarer Schrift den Inhalt angeben, ob er aus ganzer, halb abgerahmter oder ganz abgerahmter Milch besteht.

Die Gefäfse selbst sollen rein gehalten sein und entweder aus Holz oder verzinntem Blech oder gebrannter Erde bestehen.

Die Milch soll aufbewahrt werden in luftigen Räumen; dieselben dürfen nebenher nicht als Schlafzimmer benutzt werden. Zusätze irgend welcher Art zur Milch zu machen, auch wenn sie lediglich zum Zwecke der Konservierung zugefügt sind, sei den Verkäufern verboten.

Die Prüfung der Milch zerfällt in eine vorläufige und eine definitive. Beide erstrecken sich auf 1. die Farbe, 2. den Geruch, 3. den Geschmack, 4. die Nagelprobe, 5. die Reaktion gegen Lakmuspapier, 6. die Temperatur, 7. das spezifische Gewicht, reduziert auf die Temperatur von 15° C.; die definitive wird erweitert durch die Fettbestimmung mittels des Marchand'schen Laktobutyrometers, oder wenn gegen das Resultat dieser Prüfung Einwände erhoben werden, auf die eingehende chemische Analyse, resp. wenn irgend angängig auf die unter den nötigen Cautelen zu entnehmende Stallprobe und Untersuchung derselben.

Die eingehende Analyse, sofern sie auf gerichtliche Beweiskraft Anspruch machen will, müfste sich erstrecken auf die Gewichtsbestimmung 1. der festen Bestandteile, 2. des Fettes, 3. der Eiweifskörper, 4. des Zuckers, 5. der Asche, zum mindesten auf 1, 2, 5. Nebenher liefse sich noch die in 24 Stunden gebildete Rahmmenge und das spezifische Gewicht der abgerahmten Milch feststellen. Für alle diese Prüfungen würde ein halbes Liter Milch vollkommen genügen, welches nach gehöriger Durchmischung des Inhaltes eines Gefäfses entnommen ist.

Ausgeschlossen vom Verkehr sollte jede Milch sein, die von milzbrandigen, perlsüchtigen, lungensüchtigen, an Maul- und Klauenseuche leidenden Tieren kommt, ferner in Zersetzung begriffene Milch und Biefsmilch, welche noch nicht acht Tage nach dem Gebären gesammelt ist (Mitteil. des kaiserl. Gesundh.-Amtes 1. 378.)

Die vorstehenden Ausführungen von PREUSSE, insbesondere das über den SOXHLET'schen Apparat abgegebene ungünstige Urteil haben SOXHLET zu einer Entgegnung veranlaſst (Zeitschr. des landwirtschaftl. Ver. in Bayern, Dezemberheft). SOXHLET weist nach, daſs seine aräometrische Methode Resultate gebe, welche nur um einige Stellen in der zweiten Dezimale differieren, und führt gleichzeitig die Urteile von vierzehn rennomierten Analytikern auf, welche mit ihm übereinstimmen. Vf. hat ferner, was in dem obigen Referate nicht erwähnt ist, ausgesprochen, die Asche normaler Milch reagiere nicht, oder nur undeutlich alkalisch, reagiere sie ausgesprochen alkalisch, so sei die Milch mit kohlensaurem Natron versetzt gewesen, welches sich dann auch durch vermehrte Aschenmenge verrate. SOXHLET weist auch das Irrige dieses Ausspruchs nach, und Referent muſs ihm nach den Erfahrungen, welche er bei zahlreichen Milchuntersuchungen gemacht hat, beistimmen. Es ist diese Frage (Reaktion der Milchasche) von gröſserer Bedeutung auch für weitere Kreise, als der Streit um die aräometrische Methode, welche, da ein teures Instrument (38 Mark) für dieselbe erforderlich ist, doch nur beschränktere Verbreitung gefunden hat. Wir bringen deshalb einen Teil der Ausführungen SOXHLET'S betreffs der Milchaschenuntersuchung wörtlich: „Nachdem das kaiserliche Gesundheitsamt es einmal ausgesprochen, daſs ein Sodazusatz zur Milch als Verfälschung zu betrachten sei, so hat die Frage, wie der Nachweis für eine solche Verfälschung zu führen ist, für die Milchwirte, Milchverkäufer und städtischen Molkereigenossenschaften gegenwärtig kein geringes Interesse. Wie gezeigt wurde, würde die Art und Weise, wie der Sachverständige des kaiserl. Gesundheitsamtes den Sodazusatz nachweisen zu können glaubt, dazu führen, daſs alle Milchproduzenten und Milchverkäufer als Nahrungsmittelfälscher behandelt werden könnten. Mit dem Ausspruch desselben Sachverständigen — die niedrigste Aschenmenge in der Milch beträgt 0,4, die höchste 0,89 p. c.; höhere Zahlen lassen auf einen Zusatz von Mineralbestandteilen, meist kohlensaurem Natron, schlieſsen — ist gar nichts gesagt. Ein Zusatz von 4 g krystallisierter oder 1,5 g wasserfreier Soda zu 1 l Milch verleiht derselben schon einen widerwärtigen Seifengeschmack, der von dem Konsumenten sofort wahrgenommen werden würde.

Die gröſste Menge Soda, welche in der Absicht, die Milch frisch zu erhalten, derselben zugesetzt werden kann, ohne daſs der Zusatz sofort dem Konsumenten auffällt, beträgt nicht mehr als 2,7 krystallisierte oder 1 g wasserfreie Soda per 1 l Milch; durch diesen Zusatz wird der Aschengehalt der Milch aber nur um 0,1 p. c. erhöht, woraus gar nichts gefolgert werden kann. Gegen Lackmuspapier verhält sich eine solche Milch nur wenig verschieden von gewöhnlicher Milch; die etwas stärkere alkalische Reaktion verschwindet selbstverständlich, wenn die Milch einige Zeit gestanden hat. Die Erklärung des kaiserl. Gesundheitsamtes, daſs Zusatz von Soda zur Milch als Verfälschung zu betrachten sei, hatte also nur eine akademische, keine praktische Bedeutung für die Milchprüfung, da man Sodamengen, wie sie in Wirklichkeit der Milch zugesetzt werden, gar nicht nachweisen konnte — wenigstens bis jetzt. Auf meine Veranlassung hat im hiesigen Laboratorium A. SCHEIBE eine Methode ausgearbeitet, welche nicht nur den sicheren Nachweis von auch geringeren Mengen Soda als 1 g per Liter — (bis zu $^1/_4$ g) — mit Sicherheit gestattet, sondern auch die zugesetzte Menge mit ausreichender Genauigkeit quantitativ zu bestimmen ermöglicht. Das Verfahren beruht darauf, daſs die Milchasche nicht mehr als $1^1/_2$ bis 2 p. c. Kohlensäure, das kohlensaure Natron aber 41,2 p. c. Kohlensäure enthält." (Pharm. C.-H. **23.** 3—4. 5. Jan.)

Hierauf folgt eine *„Erwiderung"* von PREUSSE und eine *„Gegenantwort"* von SOXHLET, auf welche wir verweisen. (Z. d. landw. Ver. in Bayern 1882. 22 u. 24.)

Inhalt: Armstrong, H. E., Über Wertigkeit 273. — Bernthsen, A., Unterschwefligsaures Natron 283. — Cowper, R., Analyse von oxydiertem Eisen 284. — Ditte, A., Einw. saurer Lösungen auf Zinnoxydul 285. — Dumas, Kohlensäuregehalt der Luft 279. — Eder, J. M., und G. Ulm, Verh. von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron 286. — Filhol, E., und Senderens, Verh. neutraler Phosphate zu Lackmus 283. — Flight, W., Darst. von reinem Stickstoff 280; Analyse alter Münzen und Legierungen 287. — Glover, J., Verh. von kupfer- und antimonhaltigem Blei zu Schwefelsäure 286. — Hautefeuille, P., und J. Chappuis, Bildung von Ozon durch elektrische Effluvien 280. — Joannis, Bildungswärme der Ferricyanwasserstoffsäure 275; Bildungswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferrocyanide 277; Bildungswärme der Sulfocyanwasserstoffsäure und Sulfocyanide 278. — Joly, A., Sättigung der Phosphorsäure durch Basen und über chemische Neutralität 280. — Klein, D., Neue Reihe Borowolframate 287. — Lecoq de Boisbaudran, Krystallisiertes Galliumoxychlorid 284. — Lefort, J., Einw. von Arsensäure und Phosphorsäure auf wolframsaures Natron 287. — Maquenne, Einw. von Ozon auf Mangansalze 284. — Perkin, W. H., Langsame Verbrennung von Äther etc. 273. — Preusse, Technische Grundlage der polizeilichen Kontrolle der Milch 287. — Prud'homme, M., und F. Binder, Chromsäure und Chromate 283. — Schuller, A., Bildungswärme des Wassers 274; Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei Verbrennung 281. — Smith, A. P., und W. B. Löwe, Dissociation des Chlors 280. — Tommasi, D., Stabilität des Kupferoxydhydrates 286. — Tommasi, D., und G. Pellizzari, Veränderung des Eisenoxydhydrates beim Aufbewahren 284. — Troost, L., Neue Verbb. des Ammoniaks mit Salpetersäure und Essigsäure 283; Siedepunkt des Zinks 284. — Violle, J., Siedepunkt des Zinks 284.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 19. **Chemisches Central-Blatt.** 10. Mai 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Sarrau, *Zusammendrückbarkeit der Gase.* (C. r. **94.** 718—20. [13.*] März.)

Allard, F. Le Blanc, Joubert, Potier und **Tresca,** *Experimentelle Untersuchungen über die sekundäre Säule von Faure.* Die zur Untersuchung benutzte Säule bestand aus 35 Elementen neuerer Konstruktion mit spiralig gewundenen Platten, von denen jede 43,7 kg einschliefslich der Flüssigkeit wog. Die Bleielektroden waren mit so viel Mennige bedeckt, dafs das Gewicht pro Quadratmeter ungefähr 10 kg betrug. Die Flüssigkeit bestand aus 1 Gewtl. reiner Schwefelsäure verdünnt durch 10 Gewtl. destilliertes Wasser. Zur Ladung diente Siemens' Dynamomaschine. Der Widerstand betrug 0,27 Ohms, der des Induktors 19,45 Ohms. Der Elektromagnet wurde durch eine Stromerzeugung der Maschine selbst in Thätigkeit gesetzt. Um den erregenden Strom zu regulieren, war eine Art Voltameter mit Kohleelektroden eingeschaltet, durch welches man den Widerstand variieren konnte, indem man die Menge und die Natur der Flüssigkeit abänderte. Während der ganzen Versuchsdauer schwankte infolge dieser Einrichtung die Intensität des erregenden Stromes nur zwischen 2 und 3 Ampère. Die Hauptzwecke der Untersuchung waren die folgenden:

1. Bestimmung der mechanischen Arbeit, welche zur Ladung der Säule nötig ist.
2. Bestimmung der während der Ladung aufgespeicherten Elektrizitätsmenge.
3. Bestimmung der während der Entladung abgegebenen Elektrizitätsmenge.
4. Die während der Entladung wirklich geleistete Arbeit.

Es war überdies nötig, in jedem Augenblicke die elektromotorische Kraft und den Widerstand der Säule zu kennen, und da die Entladung durch eine Reihe elektrischer Glühlampen erfolgte, die Schwankungen des Widerstandes und der Leuchtkraft dieser Lampen je nach der Intensität des elektrischen Stromes zu bestimmen.

Die mechanische Arbeit wurde mittels eines Dynamometers gemessen, welches von Easton und Anderson nach dem Modell der Royal Agricultural Society von England konstruiert war. Zur Bestimmung der Lichtintensität bediente man sich des Foucault'schen Photometers, welches auf der elektro-technischen Ausstellung in Paris zu gleichem Zwecke benutzt worden war. Die elektrischen Messungen wurden mittels der drei folgenden Instrumente ausgeführt: 1. ein Galvanometer von Marcel Deprez, welches den ganzen Strom und mitunter auch den erregenden Strom mafs, 2. ein Elektrodynamometer nach Siemens, welches nur zur Messung des Ladungsstromes diente, und 3. ein Elektrometer mit geraden Bogen, konstruiert nach den Angaben von Joubert, welches die Potentialdifferenz zwischen den beiden Polen der Säule erkennen liefs. Die Angaben aller dieser Instrumente wurden von Viertelstunde zu Viertelstunde, mitunter auch noch in kürzeren Zeitintervallen notiert. Es können hier nur die Resultate dieser Versuche angegeben werden. Insoweit sie sich auf die Perioden der Ladung beziehen, sind sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I. *Ladung der Säule.*

Datum	Dauer der Versuche	Mittlere Geschwindigkeit der dynamoelektrischen Maschine in Touren per Minute	Mechanische Arbeit in kgm	Mittleres Potential der Säule in Volts
Januar				
4.	5 Stdn. 30 Min.	1079	2 414 907	82,21
5.	7 „ —	1072	2 772 292	91,08
6.	7 „ 30	1083	3 246 871	92,91
7.	2 „ 45	1085	1 135 728	92,06
	22 Stdn. 45 Min.		9 569 798	
		Arbeit der Transmission =	808 750	
			8 761 048	

Datum	Dauer der Versuche	Mittlere Intensität des Ladungsstromes in Ampères	Mittlere Intensität des erregenden Stromes in Ampères	Menge der durch die Säule gelieferten Elektrizität in Coulombs
4. Jan.	5 Stdn. 30 Min.	10,93	2,46	216 400
5. „	7 „ —	7,97	2,81	200 800
6. „	7 „ 30	7,94	2,33	214 300
7. „	2 „ 45	6,36	2,18	63 000
	22 Stdn. 45 Min.			694 500

Datum	Dauer der Versuche	Elektrische Arbeit der Ladung in kgm	Elektrische Arbeit der Erregung in kgm	Elektrische Arbeit des Ringes in kgm
4. Jan.	5 Stdn. 30 Min.	1 814 600	408 400	94 400
5. „	7 „ —	1 947 100	676 300	79 100
6. „	7 „ 30	2 028 800	596 100	76 800
7. „	2 „ 45	591 600	202 800	19 500
	22 Stdn. 45 Min.	6 382 100	1 883 600	269 800

Dieselben Bestimmungen wurden während der Entladung ausgeführt, indem man zugleich die Lichtintensität einer der 12 Maximlampen beobachtete, welche durch eine Stromabzweigung in Thätigkeit erhalten wurde. Als Durchschnittsresultat ergab sich, daſs man die Intensität einer Carcellampe mit einem Aufwande von 5,80 kgm elektrischer Arbeit per Sekunde erzielte.

Die auf die Entladung der Säule bezüglichen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle II. *Entladung der Säule.*

Datum	Dauer des Versuches	Mittleres Potential der Säule in Volts	Mittlerer Widerstand des Stromes in Ampères	Menge der Elektrizität in Coulombs	Äufsere elektrische Arbeit in kgm
7. Jan.	7 Std. 19 Min.	61,39	16,128	424 800	2 608 000
9. „	2 „ 20	61,68	16,235	194 800	1 201 000
	9 Std. 39 Min.			619 600	3 809 000

Schlufsfolgerung. Zunächst ergiebt sich aus diesen Resultaten, dafs die zur Ladung der Säule aufgewendete Elektrizitätsmenge 694 500 Coulombs von der durch die Entladung wiedergewonnenen 619 600 nur um 74 900 Coulombs abweicht, wonach der Verlust nur 10,8 p. c. beträgt. Die äufsere elektrische Arbeit stieg während der ganzen Dauer der Entladung auf 3 809 000 kgm; die aufgewendete mechanische Arbeit betrug 9 570 000 kgm; allein hiervon konnten nur 6 382 000 kgm in der Säule aufgespeichert werden. Es folgt hieraus, dafs die durch die Entladung wiedergewonnene Arbeit 3 809 000 : 9 570 000 = 40 p. c. der aufgewendeten Arbeit und 3 809 000 : 6 382 000 = 60 p. c. der aufgespeicherten Arbeit beträgt. Dieses Resultat erklärt sich leicht daraus, dafs die Elektrizitätsmenge nahezu dieselbe blieb, in den beiden Fällen, wo die Ladung mit einem mittleren Potential von 6 328 000 : 695 300 = 91 Volts, und andererseits die Entladung mit einem mittleren Potential von 3 809 000 : 619 600 = 61,5 Volts erfolgte. In beiden Fällen verhält sich das Niveau wie 3 : 2, eine Potentialdifferenz, welche unvermeidlich ist, denn wenn man mit E die elektromotorische Kraft der Säule, mit R ihren inneren Widerstand, mit J und t die Intensität und die Dauer des Stromes während der Ladung, und mit E', R', J' und t' die entsprechenden Gröfsen während der Entladung bezeichnet, so hat man für die elektrische Ausbeute:

$$\alpha = \frac{J'(E'-R'J')t'}{J(E-RJ)t}.$$

Sieht man von dem Verluste $J't' = Jt$ ab und setzt $E = E'$, so ist:

$$\alpha = \frac{E-R'J'}{E-RJ}\cdots$$

Hieraus folgt, dafs die Ausbeute immer kleiner als die Einheit sein mufs, aber um so gröfser, je kleiner die Intensitäten und die Widerstände sind. Es wird hiernach darauf ankommen, die Säule mit möglichst schwachen Strömen zu laden und die Dauer der Ladung demgemäfs zu verlängern.

Bei den Versuchen war E nahezu gleich 75 Volts, und es fand sich, dafs $R'J'$ fast gleich RJ war, obgleich J' gröfser als J war. Dies rührt daher, dafs der Widerstand der Säule, wie auch aus den Beobachtungen hervorgeht, während der Entladung geringer war als während der Ladung.

Rechnet man die zur Ladung der Säule aufgewendete mechanische Kraft in Pferdekräfte um (1 Pferdekraft = 4500 kgm per Minute), so ergiebt sich, dafs die Ladung im ganzen 22 Stdn. 45 Min. = 1365 Minuten lang einen Aufwand von 1,558 Pferdekräften verlangt hat, was für ein Pferd eine Zeit von 1,558 × 1365 Min. oder 35 Stdn. 26 Min. erfordert haben würde. Von dieser Kraft hat die Säule nur 66 p. c. aufgespeichert. Der Überschufs ist zur Überwindung von Widerständen und zur Arbeit der Erregung aufgewendet worden.

Von der so aufgespeicherten Arbeit von 6 382 100 kgm haben wiederum nur 60 p. c. zur Erzeugung von Licht wiedergewonnen werden können, und es läfst sich annehmen, dafs sich dieses Verhältnis auch herausgestellt haben würde, wenn man die aufgespeicherte Elektrizität zur Leistung irgend welcher anderen Arbeit benutzt haben würde.

Die Benutzung des Akkumulators hat demnach 0,40 der durch die Dynamomaschine erzeugten Elektrizitätsmenge gekostet, oder mit anderen Worten, 0,40 der elektrischen Arbeit, welche man ohne Anwendung des Akkumulators erhalten haben würde; dagegen ist zu bemerken, dafs dieser Verlust unter verschiedenen Umständen dennoch lohnend

sein kann, wenn man erwägt, daſs man auf diese Weise die Möglichkeit gewinnt, eine Elektrizitätsquelle von auſserordentlicher Ergiebigkeit allezeit vorrätig und zur Verfügung zu haben. (C. r. **94.** 600—4. [6.*] März.)

4. Organische Chemie.

E. J. Mills, Über *Schmelzpunkte einiger organischer Verbindungen.* Mit möglichster Genauigkeit hat der Vf. die Temperatur zu bestimmen gesucht, bei welcher einige organische Verbindungen schmelzen. Er bediente sich dazu eines einfachen Schwefelsäurebades, verglich die Angaben des Thermometers vorher mit denen eines Luftbades und bestimmte die Schmelzpunkte von 23 verschiedenen organischen Verbindungen. Die Resultate sind in einer Tabelle mitgeteilt, welche sofort erkennen läſst, daſs die Schmelzpunkte und die Molekulargewichte gleichzeitig wachsen. So schmilzt z. B. Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$ = 147) bei 52,821°, Bromanilin (C_6H_6BrN = 172) bei 61,742° und Trinitrotoluol ($C_7H_5N_3O_6$ = 227) bei 80,532°. Diese einfache Beziehung herrscht aber nicht allgemein, denn bei isomeren Substanzen können die Schmelzpunkte sehr verschieden sein, während die Formeln gleich bleiben. (Proc. Roy. Soc. **33.** 208; Naturf. **15.** 118. 25. März.)

A. Cahours und **E. Demarçay**, Über die *Bildung der zweibasischen Sebacyl- und Korksäure bei der Destillation der rohen Fettsäuren mittels überhitztem Wasserdampf.* Durch ihre früheren Untersuchungen (**75.** 482; **79.** 579) haben die Vff. gezeigt, daſs in den Destillationsprodukten der rohen Fettsäuren zwei Arten von Verbindungen sich finden, von denen die einen vollständig neutral und die anderen sauer sind. Sie haben erkannt, daſs jene aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen, welche nach der Reinigung mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen des amerikanischen Petroleums identisch sind. In der zweiten Gruppe wurden normale Fettsäuren nachgewiesen.

Es finden sich aber unter diesen Produkten noch andere flüchtige Säuren, welche der Gegenstand der vorliegenden Mitteilung sein sollen. Anstatt das Gemenge der rohen Fettsäure im ganzen der Destillation zu unterwerfen, wurde dasselbe zuvor durch Fraktionieren in drei Teile geteilt. Die erste Fraktion schmilzt bei 80—90°, die zweite bei 60—70°, die letzte bei noch niedrigerer Temperatur. Die Zusammensetzung der dritten Fraktion ist fast dieselbe wie die der zweiten, und die Erniedrigung des Schmelzpunktes ist nur durch Beimengung einer geringen Menge fetter Säuren bewirkt.

Um die in diesen Gemengen enthaltenen Säuren zu trennen, wurde die erste und die zweite Fraktion jede für sich mit Methylalkohol ätherifiziert und das Äthergemenge, nachdem es zuvor von freien Säuren durch Schütteln mit Natronlauge befreit war, fraktioniert. Zuerst geht etwas Methylalkohol über, dann steigt das Thermometer auf 280 bis 305°, resp. auf 260—285°, je nachdem man die erste, resp. die zweite Fraktion bearbeitet. Um die verschiedenen Teile dieses Gemenges zu trennen, wurde es im Vakuum destilliert, und die übergehenden Produkte wurden von 5 zu 5° aufgefangen. Auf diese Weise wurden zwei verschiedene Produkte erhalten, von denen das eine bei 195—200°, das andere bei 160—165° siedet. Eine kleine Menge siedet schon bei 158°, und eine andere unbedeutende Menge ging erst bei 230° über. Letztere scheint ein Zersetzungsprodukt des bei 200° siedenden Äthers zu sein. Die unter 160° siedende Fraktion enthält geringe Mengen von Fettsäureäthern. Zwischen 165 und 195° scheint nur ein Gemenge der beiden anderen Fraktionen überzugehen. Die Fraktion 195—200° erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche nichts anderes als Sebacylsäuremethyläther ist. Die ausgeschiedene Säure besitzt in der That alle Eigenschaften der Sebacylsäure. Die Fraktion 160—165° gab durch Verseifung eine bei 130° schmelzende Säure, welche aber immer noch ein Gemenge war. Behufs der Reinigung wurde sie geschmolzen und langsam bis 125° abgekühlt. Das Erstarrungsprodukt wurde dann zwischen Flieſspapier bei einer Temperatur von 128—130° ausgepreſst. Es hinterblieb eine weiſse, krystallinische, bei 139—140° schmelzende Masse, welche die Eigenschaften der Korksäure zeigt. Um sie völlig rein zu erhalten, wurde sie nochmals völlig geschmolzen und langsam abgekühlt, nach dem Erkalten gepulvert und mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Äther geschüttelt. Die Behandlung wurde dreimal wiederholt und gab schlieſslich eine Lösung, welche nach dem Abdampfen ein bei 140° schmelzendes krystallisiertes Produkt zurücklieſs, das alle Eigenschaften der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kork und auf Fette erhaltenen Korksäure besaſs. Durch die Analyse, sowie durch Darstellung des Kalk- und des Mangansalzes wurde die Identität bestätigt.

Das Gesamtergebnis dieser und der früheren Untersuchungen ist demnach, daſs durch Destillation der rohen Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf 1. gesättigte Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, 2. normale Fettsäuren und 3. zwei zweibasische Säuren, welche mit der Bernsteinsäure homolog sind und sich wie diese durch Oxydation von Fettsäuren mit hohem Molekulargewicht mittels Salpetersäure darstellen lassen, entstehen.

Andere Säuren aus der Bernsteinsäuregruppe konnten nicht nachgewiesen werden. (C. r. **94.** 610—613. [6.*] März,)

Ed. Landrin, Untersuchungen über die *Ammoniumcitrate.* Der Vf. wiederholt zuerst die Arbeiten von Spiller (1857) und Lebaigne (1864) über den Einfluſs der Zitronensäure auf die Fällbarkeit verschiedener Säuren und Metalloxyde und teilt dann seine eigenen Untersuchungen mit, wodurch er die Existenz krystallisierter ammoniakalischer Citrate von ganz bestimmter Zusammensetzung nachweist; diese Salze zeigen genau die Eigenschaften der Lösungen von Metalloxydul in alkalischen Citraten, wie sie Spiller in seinen Arbeiten angiebt; dieselben müssen sich also immer bilden, wenn man Metalllösungen mit alkalischen Citraten versetzt. Die Untersuchungen beziehen sich auf Ba-, Ca-, Sr-, Pb-, Cd-, Al-, Fe-, Cr-, Mg-, Ni-, Co-, Zn-, Cu-, Pb-, Bi-, Sn-, Hg- und Ag-Salz. (Ann. Chim. Phys. [5.] **25.** 233—257. Febr.)

M. Hanriot, Über *symmetrischen Dichloräther.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **25.** 219—225. Febr.; C.-Bl. 1881. 283.)

F. Hermann, Über das *Produkt der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester, den Succinylobernsteinsäurediäthylester.* I. Abhandlung. Dieser Ester erscheint als der Ester einer zweibasischen Säure, die betrachtet werden kann als Bernsteinsäure, in welcher zwei Wasserstoffatome durch das Radikal der Bernsteinsäure selbst vertreten sind. Er entsteht aus dem Bernsteinsäureäthylester nach folgender Gleichung:

$$2\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + 2Na_2 = \begin{array}{l}\quad\quad\quad\quad\;\; COOC_2H_5\\ \quad\quad\quad\quad\quad |\\ CH_2—CO—CNa\\ |\\ CH_2—CO—CNa\\ \quad\quad\quad\quad\quad |\\ \quad\quad\quad\quad\;\; COOC_2H_5\end{array} + 2NaOC_2H_5 + 2H_2.$$

Er bildet groſse, gut ausgebildete Krystalle, welche dem asymmetrischen System angehören, ist von hellgrüner Farbe, zeigt bläuliche Fluorescenz und besitzt vollkommene Spaltbarkeit. Aus alkalischer Lösung wird er durch Säuren als ein krypto-krystallinisches, glanzloses, grünlichweiſses Pulver gefällt. Er löst sich in Äther, Ligroïn, Benzol, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und konzentrierter Schwefelsäure. Bringt man ihn in Benzol gelöst mit Kalium oder Natrium zusammen, so findet beim Erwärmen gelinde Wasserstoffentwickelung statt, worauf sich, wie es scheint, ein Metallatom substituiert. In Kalilauge löst sich der Ester und wird dabei allmählich zersetzt. Der Vorgang ist auſserordentlich verwickelter Natur, besonders durch den Umstand, daſs die Lösung mit Begier Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Wird er in Normalnatronlauge unter Vermeidung eines Überschusses gelöst, so wird die anfangs gelbe Flüssigkeit fast farblos und beginnt infolge der Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages sich zu trüben. Wenn man jetzt Kohlensäure einleitet und die Flüssigkeit von dem hierdurch abgeschiedenen Niederschlag abfiltriert, so scheidet Essigsäure aus dem Filtrat ein deutlich krystallinisches, grünlichweiſses Pulver aus, welches sauer reagiert und nach gehöriger Reinigung die Zusammensetzung des *Succinylobernsteinsäuremonoäthylesters*, $C_8H_6O_2{<}{}^{COOC_2H_5}_{COOH}$, hat. Dieser schmilzt bei 98° unter Entwickelung von Kohlensäure zu einer nicht wiedererstarrenden hellgelben Flüssigkeit, welche als *Succinylopropionsäureäthylester*

$$\begin{array}{l}CH_2—CO—CH—COOC_2H_5\\ |\quad\quad\quad\quad\quad\; |\\ CH_2—CO—CH_2\end{array}$$

anzusehen ist. In dem Filtrat von der Fällung des Succinylobernsteinsäuremonoäthylesters bringt Salzsäure oder Schwefelsäure einen fast vollkommen weiſsen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag von freier Succinylobernsteinsäure, $C_8H_6O_2(COOH)_2$, hervor. Diese löst sich bei längerem Verweilen in der sauren Flüssigkeit unter Entwickelung von Kohlensäure und geht dabei wahrscheinlich in Succinylopropionsäure über. Wird sie zwischen Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, so sublimiert eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_8O_2$, welche als ein Tetrahydrür des Chinons aufzufassen ist. Diese Auffassung gewinnt dadurch eine besondere Stütze, daſs der Körper mit Brom unter Entwickelung von Wasserstoff *Bromanil* giebt, welches durch Kalilauge in das Kaliumsalz der *Bromanilsäure* übergeht. Die freie *Succinylopropionsäure* erhält man durch Verseifen des Succinylobernsteinsäureesters mit überschüssigem Alkalihydrat, Neutralisieren mit Essigsäure, Fällen mit basischem Bleiacetat, Zersetzung des Niederschlages durch Schwefel-

wasserstoff und Eindampfen des Filtrates. Setzt man die Verseifung mit mehr als der doppelten Menge der zur Lösung erforderlichen Quantität Normalnatronlauge 8—14 Tage fort, zersetzt dann das Produkt durch Schwefelsäure, dampft die Lösung bei gelinder Wärme ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und erwärmt den zurückbleibenden Syrup mit Wasser und Bariumcarbonat, so erhält man durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol den Syrup von neuem, und jetzt frei von Bestandteilen saurer Natur. Hieraus scheiden sich dann kleine, farblose, harte Krystalle ab, welche man bei abermaligem Auflösen in Wasser und langsamem Verdunsten als grofse, glänzende, farblose, rhombische Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen erhält mit der Zusammensetzung $2(C_8H_8O_7) + H_2O$. Sie geben ihr Krystallwasser bei 110° ab. Die wasserfreie Substanz hat dann die Zusammensetzung wie das vorher erwähnte Chinontetrahydrür, wird aber durch Brom nicht angegriffen. Aufser diesen Zersetzungsprodukten wurde noch eine Säure von der Formel $C_8H_{10}O_6$ erhalten, deren Kenntnis bis jetzt noch lückenhaft ist. Vf. stellte das Kalium-, Natrium-, Barium-, Ammonium- und Silbersalz dar.

Durch Einwirkung von oxydierenden Agenzien kann aus dem Succinylobernsteinsäureester eine Gruppe von wohlcharakterisierten Produkten erhalten werden, welche sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen von den entsprechenden Derivaten des Ausgangsmaterials unterscheiden. Das um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxydationsprodukt des Succinylobernsteinsäureesters ist der Diäthylester einer zweibasischen Säure, welche bei der trockenen Destillation Hydrochinon giebt.

Vf. nennt diesen Ester Chinonhydrodicarbonsäurediäthylester, welcher z. B. durch Einwirkung von Brom nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_2(COOC_2H_5)_2 + Br_2 = C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2 + 2HBr$$

entsteht. Dieser Ester bietet in seinem chemischen Verhalten die wichtigsten Analogien mit dem Succinylbernsteinsäureester dar. So liefert er z. B. ganz ähnliche Metallsubstitutionsderivate. Für seine Konstitution lassen sich die beiden Formeln:

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—C—COOC_2H_5 \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2—CO—C—COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH—CO—CH—COOC_2H_5 \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ CH—CO—CH—COOC_2H_5 \end{array}$$

aufstellen, von denen der Vf. der letzteren den Vorzug giebt. Wird der Ester in verdünnter Alkalilauge gelöst und nach Verlauf einer kurzen Zeit durch Essigsäure der unverseift gebliebene Ester ausgefällt, so erhält man ein saures Filtrat, aus dem sich der *Chinonhydrodicarbonsäuremonoäthylester* (Äthyl-Chinonhydrodicarbonsäure):

$$C_6H_4O_2 <\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$$

abscheiden läfst. Dieser hat die Eigenschaften einer starken einbasischen Säure und bildet mit Kalium, Ammonium, Natrium, Barium, Calcium etc. wohl charakterisierte Salze Die den beiden letztbeschriebenen Estern zu Grunde liegende freie Chinonhydrodicarbonsäure läfst sich durch Verseifung mit Alkalihydrat und Zersetzung des gereinigten neutralen Alkalisalzes mit überschüssiger Schwefel- oder Salzsäure erhalten. Aus Äther krystallisiert sie in gelben, warzenförmigen Krystallaggregaten, aus Alkohol in tiefgelben, glänzenden Blättchen; sie schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung; ihre Krystalle sind wasserhaltig und von der Zusammensetzung $C_8H_6O_6 + 2H_2O$. Sie ist im allgemeinen ein sehr beständiger Körper. Schmelzendes Kalihydrat wirkt selbst bei andauerndem Erhitzen auf 250° bis 280° kaum zersetzend auf dieselbe ein. Wird sie mit Kalihydrat über freiem Feuer erhitzt, so läfst sich aus der Schmelze, wenn auch in geringer Menge, Hydrochinon gewinnen; in gröfserer Menge entsteht dasselbe bei der trockenen Destillation der Säure. Die Chinonhydrodicarbonsäure bildet als zweibasische Säure zwei Reihen gut krystallisierter Salze, von denen Vf. mehrere beschreibt.

Bromanil läfst sich direkt aus dem Succinylobernsteinsäureester erhalten, wenn man seine Lösung mit überschüssigem Alkalihydrat 14 Tage stehen läfst, mit Schwefelsäure ansäuert und zu wiederholten Malen Brom hinzusetzt bis zur völligen Sättigung. Aus dem nach längerer Zeit sich abscheidenden schwefelgelben Körper läfst sich Bromanil in grösserer Menge gewinnen.

Wird fein gepulverte Chinhydrodicarbonsäure mit roter rauchender Salpetersäure behandelt, so wird dieselbe unter heftiger und stürmischer Gasentwickelung gelöst. Wenn man, sobald dies geschehen ist, rasch Kalilauge zusetzt, so scheiden sich feine schillernde, gelbe Nadeln ab, welche das Kaliumsalz der *Nitranilsäure* darstellen. (Lieb. Ann. **211**. 306—43. Mitte Febr.)

A. Lipp, Über *Normalbutylaldehydammoniak und Normalamidovaleriansäure.* Im J. 1856 isolierte v. Gorup-Besanez aus dem Inhalte der Bauchspeicheldrüse des Ochsen eine mit dem zugleich darin enthaltenen Leucin homologe Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2$. Einige Jahre später stellten Clarke und Fittig durch Erhitzen von Bromvaleriansäure mit Ammoniak eine Amidovaleriansäure dar, welche sie für identisch mit der von v. Gorup-Besanez hielten, obwohl sie sich von dieser in einigen Eigenschaften unterschied. Gorup-Besanez schloſs sich später der Ansicht von Clark und Fittig an. Durch die Arbeiten von Schmidt und Sachtleben wissen wir aber, daſs die Amidosäure von Clark und Fittig Amidoisovaleriansäure, ist und daſs diese in ihren Eigenschaften verschieden ist von der Amidovaleriansäure aus der Bauchspeicheldrüse. Man muſs dieser deshalb wohl eine andere Konstitution zuschreiben. Wenn wir nun die α-Amidosäure in Betracht ziehen, so sind noch zwei Fälle möglich, entweder entspricht sie der normalen Amidovaleriansäure, $CH_3—(CH_2)_2—CHNH_2—COOH$, oder der Äthylmethylamidoessigsäure, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>CNH_2—COOH$. Um der Entscheidung dieser Frage näher zu kommen, hat der Vf. die erstere dargestellt und dieselbe genauer untersucht.

Normalbutylaldehyd wurde nach Linnemann durch Destillation eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Calcium dargestellt und dieser durch Einwirkung von Ammoniak in *Normalbutylaldehydammoniak* umgewandelt. Derselbe bildet rhombische Prismen, ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, schmilzt bei 30—31° und enthält Krystallwasser: $C_4H_8NH_3O + 3^1/_2H_2O$. (Jedenfalls ist der von Guckelberger durch Oxydation des Caseïns mit Schwefelsäure und Braunstein erhaltene Methylaldehyd ebenfalls der normale, obwohl in der Ammoniakverbindung desselben 5 Mol. Krystallwasser gefunden wurden. Zur Darstellung der normalen Amidovaleriansäure wurden die Krystalle mit 30 prozentiger Blausäure behandelt und dann mit konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf man eine halbe Stunde zum Sieden erhitzte. Beim Erkalten schied sich viel Salmiak aus. Das ganze Reaktionsprodukt wurde in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, um die salzsaure Amidosäure von dem Salmiak zu trennen. Nachdem das Filtrat durch Destillation und Abdampfen von dem Alkohol befreit war, wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in die Lösung so lange Silberoxyd eingetragen, bis eine geringe Menge Silber gelöst war. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde mit Schwefelwasserstoff entsilbert und zur Trockne eingedampft. Die Amidosäure schied sich dabei als eine atlasglänzende leichte Krystallmasse ab, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus heiſsem, 92 prozentigem Alkohol vollkommen rein war. Die Analyse der so gewonnenen Säure gab die Formel $C_5H_{11}NO_2$. Der Vf. hat von dieser Säure die Salzsäureverbindung, das Platindoppelchlorid, die Salpeterverbindung, das Kupfer- und das Silbersalz dargestellt und stellt die gewonnenen Resultate behufs einer Vergleichung mit den für die Isoamidovaleriansäure von Clarke und Fittig, für die Amidovaleriansäure von Gorup-Besanez und für die Amidovaleriansäure von Schützenberger erhaltenen zusammen. Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, daſs Gorup's Verbindung weder mit der Iso- noch mit der Normalamidovaleriansäure übereinstimmt. Sie ist vielleicht Äthylmethylamidoessigsäure, aber es läſst sich auch denken, daſs die Schmelzbarkeit der Säure selbst und die Zerflieſslichkeit der Salze durch eine Verunreinigung bedingt sind, welche Gorup's Flüssigkeit leicht noch enthalten konnte, da es schwierig ist, aus tierischen Flüssigkeiten vollkommen reine Verbindungen zu isolieren. Von Schützenberger's Butalanin, das er durch Erhitzen von Eiweiſs mit Bariumhydroxyd neben anderen Amidosäuren bekam, stimmen die wenigen angegebenen Eigenschaften mit denen der normalen Amidovaleriansäure überein. (Lieb. Ann. **211**. 354—65. Mitte Febr. München, Erlenmeyer's Lab.)

Hanriot und **Oeconomidès**, *Metaldehyd.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **25**. 226—33. Febr.; C.-Bl. 1881. 682.)

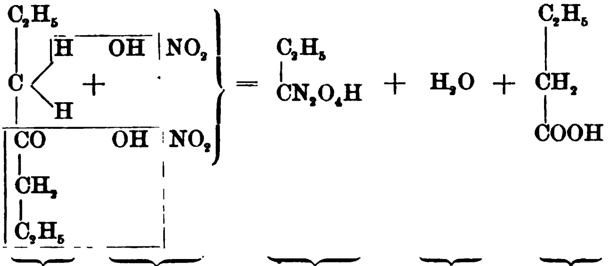
G. Chancel, Über die *stickstoffhaltigen, von Ketonen derivierenden Säuren.* Vor längerer Zeit (**78**. 531) hat Vf. mehrere Säuren beschrieben, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Ketone entstehen. Es wurde insbesondere gezeigt, daſs das Propion und das Butyron unter diesen Umständen die Säuren $CH_3—CN_2O_4H$, resp. $C_2H_5—CN_2O_4H$ geben, und daſs diese beiden Verbindungen identisch mit dem Dinitroäthan, resp. Dinitropropan von ter Meer sind. Das Charakteristische dieser stickstoffhaltigen Säuren ist die einwertige Gruppe $C(NO_2)_2H$, welche durch eine einwertige Alkylgruppe gesättigt ist. Die allgemeine Formel für diese *alkylsalpetrigen Säuren* (ac. alkylnitreux) ist demnach $C_nH_{n+1}—C(NO_2)_2H$.

Durch Einwirkung reduzierender Agenzien spaltet sich diese Gruppe, $C(NO_2)_2H$ in Ammoniak, Hydroxylamin und COOH, wobei die entsprechende Säure $C_nH_{n+1}—COOH$ entsteht. In dieser Weise giebt die äthylsalpetrige Säure Essigsäure und die propylsalpetrige Säure Propionsäure. Hiernach läſst sich leicht die Gleichung für die Bildung

der alkylsalpetrigen Säuren durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Ketone aufstellen; für das Butyron z. B. hat man die Formel:

$$\underbrace{C_7H_{14}O}_{\text{Butyron}} + \underbrace{2HNO_3}_{\text{Salpeters.}} = \underbrace{C_3H_6N_2O_4}_{\text{Propylsalpetrige Säure.}} + \underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Butters.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

Oder wenn man die Formel entwickelt:



Butyron Salpeters. Propylsalpetrige Säure. Wasser Buttersäure

In Wirklichkeit aber ist die Reaktion etwas verwickelter. Wenn sie sich nur in dem durch diese Gleichung angedeuteten Sinne vollzöge, so würde weder NO_2 noch NO_4 dabei auftreten. Der Versuch zeigt aber, daſs dies dennoch geschieht. Hieraus geht hervor, daſs noch andere Zersetzungen, die nicht vermieden werden können, auftreten. Die Salpetersäure wirkt nämlich auch als Oxydationsmittel auf das Butyron und auf die entstandene alkylsalpetrige Säure, wobei diese sich in Propionsäure und in NO_2 spaltet. Deshalb ist auch die Buttersäure immer mit mehr oder weniger groſsen Mengen von Propionsäure gemengt, was übrigens der allgemeinen Regel von Popoff entspricht. Gleichwohl ist die Ausbeute immer noch befriedigend, weil bei einer wohl geleiteten Reaktion das Butyron $^1/_3$ seines Gewichtes propylsalpetrigsaures Kalium giebt.

Die Bildung der alkylsalpetrigen Säure scheint sich für alle Ketone in der gleichen Weise zu vollziehen, wie die folgenden Mitteilungen zeigen.

Amylsalpetrige Säure, $C_4H_9—CN_2O_4H$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf normales Capron, $C_5H_{11}—CO—C_5H_{11}$. Letzteres wurde durch trockne Destillation von capronsaurem Calcium (aus der käuflichen Capronsäure) dargestellt. Das rohe Produkt wurde fraktioniert. Der flüchtigste, bei 175° übergehende Teil wurde bei Seite gesetzt, und der Rest gab, mit Salpetersäure behandelt, amylsalpetrige Säure. Die freie Säure wurde durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes mittels Salzsäure erhalten. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, dichter als Wasser. Durch reduzierende Mittel geht sie in Normalvaleriansäure über. Das Kaliumsalz, $C_4H_9—CN_2O_4K$, bildet schöne fettglänzende, gelbe Täfelchen, welche sich mit Wasser schwierig benetzen. Die wässerige, kalt gesättigte Lösung zeigt nach dem Abkühlen häufig das Phänomen der Übersättigung, krystallisiert aber augenblicklich nach Zusatz eines kleinen Krystalles des Salzes. Das Silbersalz $C_4H_9—CN_2O_4K$ ist dem Kaliumsalze ähnlich, aber weniger löslich; es verändert sich durch Licht nicht.

Die *butylsalpetrige Säure* $C_3H_7—CN_2O_4H$ wurde durch Einwirkung von Salpetersäure auf den flüchtigsten Teil des rohen Caprons erhalten, welcher unterhalb 175° übergeht. Die freie Säure, aus dem Kaliumsalze durch Salzsäure abgeschieden, ist eine farblose Flüssigkeit, dichter als Wasser, welche durch reduzierende Mittel in normale Buttersäure umgewandelt wird. Das Kaliumsalz $C_3H_7—CN_2O_4K$ krystallisiert in gelben Prismen und unterscheidet sich hierdurch von dem amylsalpetrigsauren Salze, welches sich stets in Blättchen abscheidet. Das Silbersalz $C_3H_7—CN_2O_4Ag$ krystallisiert leicht, wenn man seine wässerige, warm gesättigte Lösung abkühlen läſst.

Die Bildung der butylsalpetrigen Säure unter den oben erwähnten Umständen setzt die Gegenwart von normaler Valeriansäure in der Gärungscapronsäure voraus. Albert Fitz hat neuerlich gezeigt, daſs unter gewissen Bedingungen das gärungsmilchsaure Calcium Orthovaleriansäure giebt. Die obige Beobachtung scheint anzudeuten, daſs die letztere Säure oft mit der Gärungscapronsäure zusammen vorkommt.

Die hexylsalpetrige Säure $C_5H_{11}—CN_2O_4H$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Methylönanthol oder Hexylmethylketon $C_6H_{13}—CO—CH_3$. Zugleich bildet

sich Capronsäure und Essigsäure. SCHORLEMMER hat gezeigt, daſs der Caprylalkohol $C_8H_{18}O$ (aus Ricinusöl) ein sekundärer Alkohol ist, welcher sich durch behutsame Oxydation in Hexylmethylketon umwandelt. Auf diese Weise wurde dieses gemischte Keton dargestellt; die Reaktion ist glatt und die Ausbeute sehr befriedigend. Das Methylönanthol geht in der genannten Weise leicht in hexylsalpetrige Säure über. Zersetzt man das Kaliumsalz derselben durch Salzsäure, so erhält man die freie hexylsalpetrige Säure als eine ölige farblose Flüssigkeit, welche dichter als Wasser ist. Durch reduzierende Agenzien verwandelt es sich in normale Capronsäure. Das Kalium- und das Silbersalz sind in kaltem Wasser wenig löslich und krystallisieren aus ihren heiſs gesättigten Lösungen in schönen gelben Blättchen. Die Bildung der hexylsalpetrigen Säure aus Methylönanthol ist ein neuer Beweis dafür, daſs durch die Behandlung eines gemischten Ketons mit Salpetersäure die NO_2-Gruppen sich an das höhere Alkoholradikal fixieren.

Die obigen Resultate zeigen, daſs sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Keton einer normalen Säure mit Sicherheit die Natur der entstehenden stickstoffhaltigen Säure voraussagen läſst, nicht aber für die isomeren Säuren.

Nach der im Eingange dieser Mitteilung gegebenen Gleichung ist es nötig, daſs für den Übergang eines Ketons, $C_nH_{2n+1}—CO—C_nH_{2n+1}$, in eine alkylsalpetrige Säure mit C_n das direkt mit dem Carbonyl des Ketons oder mit dem Carboxyl der Säure zusammenhängende Kohlenstoffatom mit zwei Atomen Wasserstoff verbunden ist. Nun aber entsprechen dieser Bedingung nur die primären Derivate der Essigsäure, und so sehen wir, daſs, während das Valeron der Orthovaleriansäure butylsalpetrige Säure, $C_4H_7N_2O_4H$, giebt, das Isovaleron aus gewöhnlicher Valeriansäure (erhalten durch Oxydation von Gärungsamylalkohol) zur äthylsalpetrigen Säure, $C_2H_3N_2O_4H$, führt. Das Isobutyron, erhalten durch trockne Destillation des isobuttersauren Calciums verhält sich in analoger Weise. —

Zum Schluſs stellt Vf. die aus dieser Untersuchung sich ergebenden Resultate in folgender Weise zusammen:

1. Das Keton einer normalen Säure giebt ein Nitroderivat, welches durch reduzierende Mittel in das nächst niedrige Homologe der Säure übergeht, aus welcher das Keton entstanden ist. Dagegen zerfallen die Ketone der isomeren Säuren in niedrigere Stufen.

2. Die Bildung dieser stickstoffhaltigen Säuren ist eine für die Ketone charakteristische Reaktion.

3. Sie gestattet ebenso die primären Alkohole von den sekundären oder tertiären zu unterscheiden.

4. In gewissen Fällen kann sie wertvolle Anhaltepunkte für die Konstitution der Säuren und der Alkohole darbieten. (C. r. **94**. 399—403. [13.*] Febr.)

Oechsner de Koninck, Über *das vom Cinchonin derivierende Chinolin*. In seiner letzten Mitteilung (S. 189) hat Vf. eine Fraktion beschrieben, welche bei 226—231° destilliert und eine Base von der Zusammensetzung des Chinolins enthält. Der Vf. hat diese Fraktion einer weiteren Reinigung unterworfen. Die stark salzsaure Lösung wurde mehrmals mit Äther erschöpft, welcher eine kleine Menge einer neutralen, stark riechenden, bei 220° siedenden Verbindung löste. Die auf diese Weise von der Substanz befreite Base wurde für sich rektifiziert. Sie destillierte farblos und zeigte alle Eigenschaften eines reinen Körpers, färbte sich aber rasch, selbst bei Abschluſs von Luft und Licht. Das reine Chinolin besitzt einen angenehmen Geruch, sein spez. Gew. ist 1,1055 bei 0° und 1,0965 bei +11,5°. Es siedet konstant bei 236—237° (korr.) unter einem Drucke von 775 mm. Die Gegenwart des neutralen Körpers hatte also den Siedepunkt der Base etwas erniedrigt. (Früher wurde 232—233° beobachtet). Das aus krystallisiertem weinsauren Chinolin dargestellte Chinolin siedet ebenfalls bei 236—237° (korr.) unter dem gleichen Drucke. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen von FRIESE überein. Das Chlorhydrat des Chinolins krystallisiert in kleinen weiſsen, glanzlosen Warzen, ist zerflieſslich und riecht nach Chinolin wie die anderen Salze der Base. Es schmilzt bei 93 bis 94°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_7N.HCl$; es ist sehr löslich in warmem, weniger löslich in kaltem Wasser, löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Chloroform und ist in kaltem Äther wenig, in warmem Äther und in Benzol sehr leicht löslich. (Bull. Par. **37**. 208—9. 5. März. Paris, Soc. Chim.)

Würtz, Über die *Pyridin- und Chinolinbasen*. Diese verhalten sich nach der Konstitution, die man ihnen gegenwärtig zuschreibt, wie tertiäre Basen. Dies wird durch die Einwirkung des Äthylenchlorhydrins bestätigt. Das Collidin, welches von dem Aldolammoniak abstammt, verbindet sich bei 100° mit jenem Chlorhydrin zu $C_{10}H_{16}NO.Cl$, dessen Platinsalz prächtige orangerote Krystalle bildet. Mit Silberoxyd und Wasser geht dieses Chlorid in eine starke, in Wasser lösliche Base über. Das Chinolin verbindet sich gleichfalls mit dem Chlorhydrin des Glykols, wenn man beide mit einer gewissen Menge Wasser

auf 100° erhitzt. Es bildet sich ein in prächtigen Prismen krystallisierendes Chlorid, $C_{11}H_{19}NO.Cl$, dessen Platinsalz ein krystallinisches, gelbliches, in viel heifsem Wasser lösliches Pulver ist. Das Goldsalz scheidet sich aus siedendem Wasser ab, in welchem es wenig löslich ist und bildet kleine, rein gelbe Krystalle, welche unter der Lupe wie kleine spitze Rhomboëder erscheinen. (Bull. Par. **37.** 193—94. 5. März. [27. Jan.] Paris, Soc. Chim.)

Arno Behr, Über *krystallisierten wasserfreien Traubenzucker.* Gewöhnlich stellt man den krystallisierten wasserfreien Traubenzucker aus alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung dar. Vf. fand, dafs man ihn auch aus wässeriger Lösung erhalten kann. Eine Lösung mit 12—15 p. c. Wasser giebt die besten Resultate. Wird der Zucker in einem Strome trockner Luft getrocknet, so hält er höchstens 2—3 p. c. Feuchtigkeit zurück. Seine Reaktion ist neutral, Schmelzpunkt 141—145°. (Chem. N. **45.** 128. 24. März. [3. Februar.] Amer. Chem. Soc.)

A. Müntz, Über das *Galaktin.* Untersucht man die Organe der Vegetabilien, so ist man erstaunt über die grofse Zahl noch unbestimmter Verbindungen, denen man da begegnet. Vf. hat eine derselben, welche zugleich auch ein Bestandteil unserer Nahrungsmittel bilden, zu isolieren versucht. Das Galaktin, welches er aus den Samen der Leguminosen zu extrahieren vermochte, bietet ein besonderes Interesse dar und seine sehr glatten Reaktionen gestatten, es als eine bestimmte chemische Spezies anzusprechen. Um es darzustellen, behandelt man gepulverte Luzernensamen mit Wasser, welches etwas neutrales Bleiacetat gelöst enthält, versetzt die Flüssigkeit mit einem geringen Überschusse von Oxalsäure zur Ausscheidung des Bleies und von Kalkwasser, fügt dann zu der klaren Flüssigkeit ihr $1^1/_2$ faches Volum Alkohol von 92° hinzu und erhält so eine weifse Masse, welche sich an dem Glasstabe, mit dem man umrührt, ansetzt. Man prefst aus, wäscht mit starkem alkoholhaltigen Wasser, löst wieder in Wasser und fällt nochmals durch Alkohol. Nach dem Trocknen an der Luft erscheint die Substanz in weifsen, nierenförmigen, durchscheinenden Knollen, welche geringe Mengen mineralischer Substanzen enthalten. Im Wasser schwillt die getrocknete Masse auf und löst sich langsam darin, ähnlich wie arabischer Gummi. Die Lösung ist klebrig, aber durchsichtig; sie wird durch neutrales essigsaures Blei nicht gefällt, wohl aber durch die basischen Acetate; den Metallsalzen gegenüber verhält sie sich wie arabisches Gummi. Ihre Zusammensetzung ist die der Gummiarten $C_{12}H_{10}O_{10}$. Sie ist rechtsdrehend. Ihr Rotationsvermögen für gelbe Strahlen und berechnet nach der Formel von Berthelot ist 84,6°. Bei der Behandlung mit Salpetersäure giebt sie grofse Mengen Schleimsäure. Mit sehr verdünnten Mineralsäuren verwandelt sie sich bei 100° langsam in zuckerartige Substanzen, welche, wenn ihre Lösung bis zur Syrupsdicke eingedampft wird, sich in Form von Krystallen abscheiden, die man leicht durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol reinigen kann. Zurück bleibt ein unkrystallisierbarer Zucker. Die in kaltem Alkohol wenig löslichen Krystalle lösen sich leicht in heifsem, woraus sie sich in krystallinischen Krusten absetzen. Ihr Geschmack ist schwach zuckerartig. Sie sind sehr verschieden von der Arabinose, welche man in der Regel bei der Behandlung der Gummiarten mit verdünnten Säuren erhält. Alle ihre Eigenschaften erinnern an die α-Galaktose von Fudakowsky, die man durch Spaltung des Milchzuckers gewinnt. Eine Vergleichung hat ergeben, dafs beide Produkte identisch sind. Der Schmelzpunkt der Galaktose aus Milchzucker ist 161° und der des Zuckers aus Galaktin 161°, während der Schmelzpunkt der Arabinose bei 143° liegt. Das Rotationsvermögen unter gleichen Bedingungen von Temperatur und Konzentration beträgt für Galaktose aus Milchzucker +80,8, für den Zucker des Galaktins +80,8°. Dieses Rotationsvermögen wird für beide Zuckerarten erst nach einigen Stunden oder nach kurzem Sieden konstant.

Das aus den Luzernensamen extrahierte Gummi ist daher eine bestimmte chemische Substanz, charakterisiert durch ihr beträchtliches Rechtsdrehungsvermögen und durch die Eigenschaft, mit verdünnten Säuren die Spaltungsprodukte des Milchzuckers zu geben. Es scheint in der Testa lokalisiert zu sein, indem man daraus bis 42 p. c. extrahieren konnte. Von den Tieren wird es verdaut; gleichwohl läfst es sich weder durch Speichel noch durch Pankreas saccharifizieren. Könnte nicht vielleicht die Eigenschaft dieses Gummis, sich in Galaktin zu spalten, zur Erklärung der Entstehung des Milchzuckers in den Organen der weiblichen Herbivoren dienen? Im Pflanzenreiche ist der Milchzucker wenig verbreitet; mit Sicherheit ist er nur in dem Safte des Sapotillbaumes (Achras sapota) nachgewiesen worden. (C. r. **94.** 453—55. [13.*] Febr.)

C. F. Cross und **E. J. Bevan,** *Zur Chemie der Bastfaser.* (J. Chem. Soc. **41.** 90 bis 110; C.-Bl. 1882. 172.)

E. H. Rennie, Über *Benzylphenol und Derivate.* II. Mitteilung. In seiner ersten Mitteilung (S. 70) hat Vf. gezeigt, dafs wegen der grofsen Ähnlichkeit zwischen den Reaktionen des p-Kresols und des Benzylphenols das letztere der Parareihe angehören mufs.

Die vorliegende Untersuchung über verschiedene Benzylphenylderivate hat dies vollständig bestätigt. Benzylphenolsulfonsäure konnte wegen ihrer Unbeständigkeit und ihrer grofsen Löslichkeit nicht in reinem Zustande erhalten werden. Nitrobenzylphenol bildet goldgelbe, bei 74—75° schmelzende Prismen. Sein Kalisalz ist nach dem Trocknen bei 100° dunkelrot. Dinitrobenzylphenol, Schmelzp. 87—88°. Sein Kaliumsalz ist orange; durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure geht es in Trinitrobenzylphenol über. Vf. versuchte ferner die Oxydationsprodukte des Trinitrobenzylphenols mit Chromsäuremischung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrobrombenzylphenol wurde o-Bromdinitrophenol statt Trinitrobenzylphenol erhalten. Wenn Salpetersäure auf das bromsulfonsaure Kaliumsalz wirkt, so entsteht dasselbe Nitrobromderivat, welches durch Einwirkung von Brom auf das Kaliumnitrosulfonat erhalten wird. Die Formeln des Bromsulfonats und des Nitrosulfonats müssen symmetrisch sein. Dies ist nur möglich, wenn das Benzylphenol ein Paraderivat ist. Andere Betrachtungen führen zu demselben Resultate, und insbesondere die folgenden Versuche. Durch Oxydation von Benzylphenylmethyläther mit Kaliumpermanganat wurde eine neutrale, bei 61—62° schmelzende Substanz erhalten. Diese hat die Zusammensetzung des Metoxybenzophenons. Nun hat Grucarevic, sowie Merz und Doebner gezeigt, dafs bei der Behandlung von Phenol mit 2 Mol. Benzoylchlorid und etwas Chlorzink ein Benzoylphenylbenzoat entsteht, welches bei der Verseifung benzoësaures Kalium und p-Oxybenzophenon giebt. Wenn das Benzylphenon ein Paraderivat ist, so mufs der Methyläther des p-Oxybenzophenons identisch mit dem durch Oxydation von Benzylphenylmethyläther erhaltenen sein. Der Vf. stellte deshalb p-Oxybenzophenon vom Schmelzpunkte 134° dar und verwandelte dasselbe in den Methyläther durch KHO und CH_3J etc. und fand den letzteren als identisch mit der betreffenden Substanz. (Chem. N. **45**. 24. [16.] Febr. London, Chem. Soc.)

Wilhelm Schmid, Über eine *neue Bildungsweise des Resocyanins*. Diese Verbindung, welche Wittenberg kürzlich (**81**. 629) aus Resorcin, Chlorzink und Citronensäure dargestellt hat und welche die Formel $C_{21}H_{18}O_6$ besitzt, entsteht auch durch Erhitzen von 1 Gewtl. Acetessigäther, 1 Gewtl. Resorcin und 2 Gewtln. Chlorzink im Sandbade. Das lufttrockne Resocyanin enthält 2 Mol. Wasser, $C_{21}H_{18}O_6 + 2H_2O$. Beide Produkte erwiesen sich als vollkommen identisch, auch hat Vf. durch Einwirkung von Brom auf das in Eisessig gelöste Resocyanin das Hexabromid von Wittenberg erhalten. Die Ausbeute an Resocyanin nach des Vf's. Verfahren ist bedeutender, als die aus Resorcin und Citronensäure; auch krystallisiert das Produkt schon nach einmaligem Umkrystallisieren rein aus. Als Nebenprodukte bei dieser Reaktion hat Vf. Alkohol, Essigäther, Essigsäure und Kohlensäure nachweisen können. Noch glatter übrigens als mit Chlorzink erfolgt die Bildung des Resocyanins aus Resorcin und Acetessigäther bei Anwendung von konz. Schwefelsäure, und können auf die letztere Weise aus Pyrogallol, Orcin, Naphtol etc. offenbar dem Resocyanin entsprechende, schön krystallisierende Verbindungen erhalten werden, deren Untersuchung im Gange ist. (J. pr. Chem. **25**. 81—83. Dez. 1881. Bern, Nencki's Labor.)

Nelson H. Darton, Über die *Fällung der Gerbsäure durch Kupfer*. Der Niederschlag, welchen man erhält, wenn man eine Gerbsäurelösung durch Ammoniumkupfersulfat fällt, enthält kein Ammoniak. Vf. sieht ihn deshalb für gerbsaures Kupfer und nicht für ein Doppelsalz an. (Chem. N. **45**. 128. 24. März. [3. Febr.] Amer. Chem. Soc.)

H. Hübner, Über *Anhydroverbindungen*. Fortsetzung von **81**. 758. Anhydroverbindungen aus p-Toluylsäure und Diamiden.

1. p-Toluylsäure und Phenylendiamin von **Hanemann**; Anhydrotoluyldiamidobenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\}>C.C_6H_4.CH_3$; Ditoluylorthodiamidobenzol, $C_6H_4[NH(COC_6H_4.CH_3)]_2$, oder: $C_6H_4NH_2.N(CO.C_6H_4.CH_3)_2$.

2. p-Toluylsäure und Toluylendiamin von **Plate**, Toluylmetanitrotoluidid, $C_6H_3\,1\,CH_3.mNO_2.pNH(1\,CO.C_6H_4.pCH_3)$; Anhydrotoluyldiamidotoluol, $C_6H_3.CH_3.N.HN(C.C_6H_4CH_3)$.

3. p-Toluylsäure und Xylylenamin von **W. Fricke.**

p-Toluylxylidid, $C_6H_3(CH_3)_2NH(CO.C_6H_4CH_3)$;
p-Tolylnitroxylidid, $C_6H_2.NO_2.(CH_3)_2NH(CO.C_6H_4CH_3)$;
Anhydrodiamidoparatoluylxylol, $C_6H_2(CH_3)_2NH.N(C.C_6H_4.CH_3)$.

Amidoanhydroverbindungen von **Schack** und **Krische.**

m-Nitrobenzparatoluidid, $C_6H_4.CH_3.NH(1\,COC_6H_4.mNO_2)$;
m-Nitrobenzmetanitroparatoluidid, $C_6H_3.1\,CH_3.pNH(COC_6H_4NO_2).m\,NO_2$;
m-Amidobenzmetamidoparatoluidid, $C_6H_3CH_3.NH(CO.C_6H_4NH_2).NH_2$;

Anhydrobenzamidotoluylsäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_4.COOH,$$

von **Hanemann** und **Stoddard**.

Anhydrotoluyldiamidobenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_4.CH_3$;

Anhydrotoluylketamin, $[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_4]_2CO$,

von **Stoddard**.

Anhydrosalicyldiamidobenzol (Anhydroorthohydroxybenzoyldiamidobenzol) von **Mensching**.

Salicylaldehyd, $C_6H_5NH(CO.C_6H_4.OH)$;
Nitrosalicylanilid, $(C_6H_5NH.1CO.C_6H_3.\alpha m NO_2.o OH)$;
Salicylorthonitranilid, $C_6H_4.o NO_2.1 NH(CO.C_6H_4.OH)$;
Anhydrosalicyldiamidobenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_4.OH$.

Anhydrobasen und Jod von **Pichler** und **Simon**.

Anhydrobenzdiamidobenzoltrijodid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2J.J_2\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$.

Alkylverbindungen; Amylanhydrodiamidobenzol von **Sennewald**.
Äthylanhydracetdiamidotoluol und die zugehörige Hydroxammonverbindung von **H. Kronberg** und **Tubbe**.

Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid, $C_{15}H_{15}N_2J_3 = \underbrace{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5}_{(CH_3)_2J_3}$

von **Metger**.

Diäthylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid, $C_{17}H_{19}N_2J_3 = \underbrace{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5,J_2}_{(C_2H_5)_2J}$, von **Simon** und **Pichler**.

Diamylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid, $C_{28}H_{31}N_2J_3 = \underbrace{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5}_{(C_5H_{11})_2J_3}$

von **Pichler** und **Simon**.

Dimethylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid, $C_{16}H_{17}N_2J_3 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\N\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$, $\underbrace{\quad}_{(CH_3)_2J.J_2}$

von **Niemeyer**.

Diäthylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid, $C_{18}H_{21}N_2J_3 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\N\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$, $\underbrace{\quad}_{(C_2H_5)_2J_3}$

von **Ide**.

Diäthylanhydracetdiamidotoluoltrijodid, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\N\\N\end{matrix}\right\} C.CH_3$. $\underbrace{\quad}_{(C_2H_5)_2J_3}$.

Anhydroverbindungen der Phenole. Die Untersuchung über p-Amidophenol und seine hierher gehörigen Abkömmlinge wurde von **Morse** begonnen, aber erst von **Güsefeld** vollständig durchgeführt:

Benzparamidophenol, $C_6H_4.1 OH.p NHCOC_6H_5$;
p-Nitrophenolbenzoat, $C_6H_4.1 OCOC_6H_5.p NO_2$;
p-Amidophenolbenzoat, $C_6H_4.1 OCOC_6H_5.p NH_2$;

m-Nitrobenzoylparamidonitrophenol, $C_6H_3.1OH.NO_2.pNH(1CO.C_6H_4.mNO_2)$;
p-Amidonitrophenol, $C_6H_3.1OH.pNH_2.NO_2,H_2O$ und $C_6H_3.1OH.pNH_2.NO_2$;
Anhydrobenzamidophenol (Benzenylamidophenol), $C_6H_4\left\{{O \atop N}\right\}>C.C_6H_5$
von **C. Stünkel**;
o-Nitrophenolbenzoat, $C_6H_4.oNO_2.1OCOC_6H_5$;
o-Benzamidophenol, $C_6H_4.1OH.oNHCOC_6H_5$;
Benzamidodinitrophenol (eine Benzpikraminsäure) $C_6H_2.1OH.oNHCOC_6H_5.oNO_2.pNO_2$.
o-Amidodinitrophenol (Pikraminsäure), $C_6H_2.OH.NH_2.(NO_2)_2$;
Anhydrobenzamidodinitrophenol, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}O \\ N \\ (NO_2)_2\end{matrix}\right.>C.C_6H_5$.
(LIEB. Ann. **210**. 328—96. Ende Dez. 1881. Göttingen.)

Lipp, Über ein *Hydramid der Fettreihe (Triisobutylidendiamin)*. (LIEB. Ann. **211**. 344—54. Mitte Febr. München, ERLENMEYER's Labor.; C.-Bl. 1881. 684.)

R. Meldola, *Zur Geschichte der aromatischen Derivate des Methans*. Im J. 1877 erhielt Vf durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Diphenylamin einen zähen öligen Körper, welcher durch Oxydation durch Arsensäure einen grünen Farbstoff, das Viridin, liefert. Dieser Farbstoff ist, wie weitere Untersuchungen ergeben haben, das Hydrochlorid einer neuen Base, $C_6H_5HO.C<{C_6H_4NHC_6H_5 \atop C_6H_4NHC_6H_5}$. Das Diphenylamingrün entsteht durch dieselbe Reaktion wie das Malachitgrün. Die Base ist demnach Diphenyldiamidotriphenylcarbinol. Das Diphenylamingrün kann vorteilhafter durch Anwendung von Benzotrichlorid erhalten werden. Seine Salze sind meist unlöslich in Wasser. Der Vf. hat die optischen Eigenschaften des Farbstoffes studiert und die Sulfonsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure dargestellt. Er bespricht die Konstitution des Grüns und dessen Beziehungen. Es wurden ferner einige andere Produkte durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Diphenylamin bei Gegenwart von Chlorzink erhalten. Das eine derselben ist ein weißer pulverförmiger Körper, Phenylamidodiphenylmethan, $C_{19}H_{17}N$; das andere ist wahrscheinlich Benzylphenylamidodiphenylmethan, $C_{26}H_{23}N$. Die Einwirkung des Benzylchlorides auf Anilin wurde studiert. Als allgemeines Resultat scheint sich zu ergeben, daſs, wenn Benzylchlorid auf Amin bei hoher Temperatur oder bei niederer Temperatur und Gegenwart von Chlorzink einwirkt, der Wasserstoff des aromatischen Kernes angegriffen wird und daſs, wenn die Amidogruppe ein vertretbares Wasserstoffatom oder ein anderes Radikal enthält, Substitution in dieser Gruppe Platz greift unter Bildung von substituierten Amidoderivaten des Diphenylmethans. (Chem. N. **45**. 127. 24. [16.] März. London, Chem. Soc.)

A. Renard, Über die *Destillationsprodukte des Kolophoniums*. In diesem sind drei Kohlenwasserstoffe, ein Terebenthen, $C_{10}H_{16}$, und zwei isomere Kohlenstoffe, $C_{10}H_{18}$, enthalten. Das Produkt, welches nach zahlreichen Fraktionierungen zwischen 154° und 157° übergeht, hat nach dem Waschen mit Natronlauge und nach der Rektifikation über Natrium die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, doch war der Kohlenstoffgehalt ein wenig zu niedrig, was auf die Beimengung von etwas $C_{10}H_{18}$ hinweist. Das Kohlenwasserstoffgemenge lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Es wird durch gasförmige Salzsäure zum Teil in Chlorhydrat umgewandelt. Das Reaktionsprodukt enthält 15—16 p. c. Chlor statt 20,5 nach der Formel $C_{10}H_{16}HCl$. Beim Destillieren im Vakuum hinterläſst es einen Rückstand von Dichlorhydrat, welches bei 49° schmilzt. Man kann aus diesem Resultat schlieſsen, daſs der zwischen 154 und 157° destillierende Anteil ein Gemenge eines Terebenthens und eines Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{18}$, ist, welcher schwer oder gar nicht durch Salzsäure angegriffen wird und ein höheres Homologes des Heptans ist. Brom reagiert auf beide Kohlenwasserstoffe heftig und giebt Substitutionsprodukte. Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. greift es bei 80° unter Entwickelung roter Dämpfe stark an. Es bildet sich dabei ein Harz, welches sich in der überschüssigen Säure löst. Die Lösung hinterläſst beim Abdampfen kein krystallinisches Produkt, sondern giebt eine syrupartige Flüssigkeit, deren Bleisalz unlöslich ist. Wird das Gemenge mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so löst sich ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe unter Entwickelung von schwefliger Säure. Die Säure giebt nach dem Verdünnen mit Wasser und Sättigung mit Baryumcarbonat beim Abdampfen Krystalle von sulfocymolsaurem Barium, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$.

Endlich wurde das Gemenge mit $^1/_{20}$ seines Volums gewöhnlicher Schwefelsäure (1,8 spez. Gew.) geschüttelt. Nach 24 Stunden unterwarf man die aufschwimmende Flüssigkeit einer Destillation, wobei zwei Fraktionen,. 200 und 300° erhalten wurden. Nach wiederholter Behandlung der Fraktion 200° mit Schwefelsäure erhielt man ungefähr

7 p. c. eines bei 150° destillierenden Produktes, welches einen neuen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, darstellt; derselbe wird von gewöhnlicher Schwefelsäure nicht angegriffen. Die geringe Menge, in welcher dieser Kohlenwasserstoff in dem ursprünglichen Gemenge vorhanden ist, gestattet nicht durch seine Gegenwart die Modifikationen in der Zusammensetzung und den Eigenschaften des bei 154—157° destillierenden Terebenthens zu erklären; dies ist nur möglich wenn man, wie es Vf. früher gethan hat, die Existenz eines anderen Kohlenwasserstoffes, $C_{10}H_{18}$, annimmt, welcher durch Schwefelsäure angegriffen wird. Dieses Resultat steht übrigens im Einklang mit einer Thatsache, welche Vf. später erörtern wird, nämlich mit der Existenz zweier Reihen Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2}, in den Harzölen, von welchen der eine durch Schwefelsäure angegriffen wird, der andere nicht. Den durch Schwefelsäure unangreifbaren $C_{10}H_{18}$ nennt Vf. Decen, er siedet bei 149—152°. Seine Dampfdichte beträgt 4,61 (ber. 4,77). Von Salzsäure wird es nicht angegriffen, selbst nicht in ätherischer Lösung; durch gewöhnliche Salpetersäure auch nicht, wohl aber löst es sich in warmer rauchender Salpetersäure unter Entwickelung roter Dämpfe. Brom ist im Dunkeln ohne Einwirkung, bringt aber im zerstreuten Licht, besser im direkten Sonnenlicht, Zersetzung hervor unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Decen langsam unter Entwickelung reichlicher Mengen von schwefeliger Säure. Die mit Wasser verdünnte und mit Bariumcarbonat gesättigte Lösung giebt beim Abdampfen ein unkrystallisierbares, in Alkohol unlösliches Salz, welches nicht analysiert wurde.

Wenn man das ursprüngliche, bei 154—157° siedende Produkt nicht mit konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8 behandelt, sondern mehrere Male hintereinander mit Schwefelsäure von 1,75 spez. Gew. schüttelt, so sind die Resultate anders, und man erhält in diesem Falle ein Gemenge von Decen, $C_{10}H_{18}$, mit einem neuen Terebenthen, welches aus dem ursprünglichen durch Einwirkung der Schwefelsäure entsteht. Dieses unterscheidet sich indes von dem gewöhnlichen Terpen. Wird es in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt, so ergiebt es ein flüssiges Chlorhydrat, welches man isolieren kann, wenn man das Reaktionsprodukt bis zur vollständigen Verflüchtigung des Decens an der Luft stehen läfst. Mit gewönlicher Schwefelsäure behandelt, giebt dieses neue Terebenthen eine cymolschweflige Säure, deren Bariumsalz der Formel: $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ entspricht. (C. r. **94.** 727—730. [13.*] März.)

P. Cazeneuve, Über die *Chlorierung des Camphers. Bildung von Dichlorcampher.* Das einzige bis jetzt bekannte Chlorderivat des Camphers, welches wirklich isoliert und untersucht wurde, ist der Monochlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$, welchen Weber erhielt, indem er unterchlorige Säure auf Campher einwirken liefs. Claus hat im J. 1842 versucht, den Campher sowohl durch direkte Einwirkung von Chlor, als auch von gewissen Chloriden zu chlorieren, allein seine Versuche führten zu unbefriedigenden Resultaten. Mit Chlor erhielt er gar kein bestimmtes Produkt. Durch Auflösung des Kupfers in Phosphorperchlorid und Einleiten von Chlor gelang es ihm, eine schaumige Masse zu erhalten, die sich bei 100° nach dem Schmelzen zersetzte. Die Resultate der Analyse schienen anzudeuten, dafs ein Gemenge von Trichlorcampher und Tetrachlorcampher, $C_{10}H_{13}Cl_3O + C_{10}H_{12}Cl_4O$, vorliege. Allein diese beiden hypothetischen Verbindungen konnten weder isoliert, noch mit befriedigendem Resultate analysiert werden. Er erhielt 45,12 Chlor statt 46,68. Durch Einleiten eines Chlorstromes in dieses Gemenge erhielt er einen Hexachlorcampher, $C_{10}H_{10}Cl_6O$, welcher die Konsistenz des weifsen Wachses besafs.

Weiter weifs man, dafs das Chlor den Campher selbst im Sonnenlichte wenig angreift und dafs bei Gegenwart von etwas Jod nur Zersetzungsprodukte entstehen. So erhielt Ruoff Chlorderivate des Äthans, Methans und Benzols, nämlich C_2Cl_6, resp. CCl_4 und C_6Cl_6.

Vf. ist dazu gelangt, ein Dichlorderivat von der Formel $C_{10}H_{14}Cl_2O$ zu erhalten und zwar durch direkte Chlorierung unter gewissen Bedingungen, indem er trocknes Chlor auf eine Lösung von Campher in absolutem Alkohol einwirken liefs. Diese Lösung wurde im Verhältnisse der Molekulargewichte beider Körper hergestellt. Bei einem letzteren Versuche wurden 760 g Campher in 230 g absolutem Alkohol in gelinder Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen leitete man in die Masse trocknes Chlor. Die Operation dauerte 5 Tage lang, wobei zur Darstellung des Chlors im ganzen 3,6 kg Kochsalz aufgewendet wurden. Die Flüssigkeit erhitzt sich während dieser Einwirkung. Man erhielt die Temperatur auf 80 bis 90°. Es entwickelte sich ein Strom von Salzsäure unter Bildung von Chloral. Dieses wurde durch warmes Wasser und Salzsäure entfernt. Nach dem Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Das ausgeprefste Produkt wurde in seinem gleichen Volum Alkohol von 93 p. c. gelöst und die Lösung in eine Kältemischung aus Kochsalz und Eis gebracht, wodurch sich feine, stark glänzende Granulationen abschieden. Diesen Niederschlag löste man von neuem in warmem Alkohol und erhielt beim Abkühlen voluminöse Prismen von prächtigem Glanze, welche bei der

Analyse die obige Formel ergaben. Die Ausbeute ist beträchtlich. Der Dichlorcampher bildet schiefe Prismen bis zu 2 cm Länge. Er ist wenig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in warmem, in Äther löst er sich ebenfalls leicht und zerfließt in Berührung mit Ätherdämpfen. In Wasser ist er unlöslich; er besitzt einen eigentümlichen Geruch, welcher zugleich an Chlor und Campher erinnert. Sein Geschmack ist schwach stechend. Bei 89° beginnt er zu erweichen und schmilzt genau bei 93°. Wird er einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, so verflüchtigt er sich ohne Zersetzung. Über 150° erhitzt, schwärzt er sich und zersetzt sich unter Entwickelung von Salzsäuregas. Erhitzt man ihn auf 263°, so bleibt die Temperatur eine Zeit lang konstant und es destilliert eine Flüssigkeit über, deren Untersuchung sich Vf. vorbehält. (C. r. **94.** 730—32. [13.*] März.)

Kleine Mitteilungen.

Das Kupfer in Grofsbritannien. Die Anzahl der in Betrieb stehenden Kupferbergbaue Grofsbritanniens ist in successiver Abnahme begriffen, denn während sie 1876 und 1877 noch 101 betrug, ist sie 1878 auf 85, 1879 auf 65 und 1880 auf 64 gesunken. Die Menge gewonnenen Erzes und Kupfers in Tons verteilt sich auf die einzelnen Grafschaften wie folgt:

	1880		1879	
	Erz	Kupfer	Erz	Kupfer
England				
Cornwall	26 737	2004	30 371	2315
Devonshire	15 760	852	12 736	673
Lancashire	442	33	105	8
Wales				
Cardiganshire	617	64	474	49
Carnarvonshire	782	89	559	60
Montgomershire	81	6,5	7	1
Anglesea	4 841	318	3 331	118
Insel Man	35	2,5	—	—
Irland	1 502	191	2 096	179
Schottland	1 998	96	1 270	50
Diverse	17	6	83	8
	52 118	3662	51 032	3461

Außer den heimischen Erzen gelangten jedoch in England grofse Mengen fremde, in Swansea angekaufte Kupfererze, ferner andere kupferhaltige Rohprodukte zur Verhüttung, und es stellt sich für das Jahr 1880 die Gesamtverhüttung und Kupferproduktion auf folgende Ziffern:

	Erz	Kupfer
Eigene Produktion (wie oben)	52 118	3 662
Fremde Erze, Regulus und Präzipitat von den Auktionen in Swansea	22 404	1 949
Fremde, nicht auf den Auktionen gekaufte Erze	78 016	7 796
Kiesabbrände	415 567	15 000
Importiertes Präzipitat und Regulus	45 055	20 500
	613 160	48 907

Von den importierten Kupfererzen kamen 22 066 Tons aus Neufundland, 15 795 Tons aus den britischen Besitzungen in Südafrika, 15 216 Tons aus Venezuela, 12 593 Tons aus Italien, 7174 Tons aus Portugal, Azoren, 5781 Tons aus Bolivia und 4741 Tons aus Spanien. Außerdem lieferten Regulus: Spanien 20 482 Tons, Chili 14 659 Tons, Portugal 5405 Tons und Bolivia 2194 Tons. (Österr. Ztschr. **29.** 568. 22. Okt. 1881.)

Darstellung von Essigäther, von G. Heppe. Die Anwendung des rohen geschmolzenen essigsauren Natriums zur Herstellung von Essigäther ist wenig empfehlenswert wegen des

schwierigen Pulverns und der ungleichen Zusammensetzung des Natriumacetates. Besser ist die aus Holzessig bereitete rohe Essigsäure von 1,04—1,05 spez. Gew., welche zur Beseitigung des Geruches auf jeden Ballon zunächst mit 250—300 g rohem übermangansaurem Kalium versetzt wurde. Die bei Verwendung von freier Essigsäure zurückbleibende Schwefelsäure ist noch zum Aufschließen von Knochenmehl u. dergl. verwendbar.

150 k geschmolzenes essigsaures Natrium, 150 k Spiritus von 93 p. c. Tralles und 135 k Schwefelsäure von 66° B. wurden in einer großen kupfernen Destillierblase, dessen unterer Teil doppelwandig war, mittels Dampf in drei Abteilungen destilliert, wozu im ganzen $7^1/_2$ Stunden Dampf, also für jede Portion $2^1/_2$ Stunden Dampf nötig waren. Für das Stoßen des essigsauren Natrons und die Bedienung der Blase etc. war ein Mann zu zwei Tagen Arbeit anzusetzen. Am folgenden Tage wurden wieder 100 k Natriumacetat, 100 k Alkohol und 90 k Schwefelsäure in zwei Partien destilliert und 104 k Rohäther, am Tage zuvor dagegen aus den drei Portionen 233 k Rohäther erhalten, im ganzen also 387 k. Von einer anderen Sorte essigsauren Natriums wurden 250 k mit 250 k Alkohol und 225 k Schwefelsäure in fünf einzelnen Partien destilliert und hieraus im ganzen nur 363 k Rohessigäther erhalten.

Der rohe Essigäther wurde mit Kalk geschüttelt und dann nach dem Abgießen vom Bodensatze mit Dampfheizung rektifiziert. Obige 387 k roher Äther gaben hierbei z. B. mit 7,5 k Kalk 25 k essigsaures Calcium, welches von neuem auf Essigäther verarbeitet wurde, und bei der Destillation folgende Fraktionen:

34 k	Essigäther von	0,895 spez. Gew.	gab	30	p. c. an Wasser ab
56,5		0,900		34	
54		0,896		38	
59		0,895		44	
54		0,895		44	
25,5		0,900		56	
51		0,897		72	

250 k essigsaures Natrium, 250 k Alkohol ergaben somit 334 k rektifizierten Essigäther. Dagegen gaben 70 k Essigsäure, 55 k 96 prozent. Alkohol und 35 k Schwefelsäure 69 k Rohäther und nach dem Neutralisieren mit Kalk 50,5 k rektifizierten Essigäther von 0,890 spez. Gew., welcher 40 p. c. an Wasser abgab.

Der erhaltene Äther wird durch Schütteln mit Wasser, Entwässern mit Potasche und Rektifizieren zu absolutem Essigäther verarbeitet, größtenteils aber durch geeignete Mischung der stärkeren Destillate mit den schwächeren Äthern oder mit reinem Alkohol auf die Stärke der üblichen Handelssorten gebracht. Davon giebt der sogen. absolute von 0,904 spez. Gew. 10 p. c. an Wasser ab, der Äther aceticus birectificatus von 0,890 spez. Gew. giebt 40 p. c., und der Äther aceticus rectificatus von 0,875 spez. Gew. sogar 70—72 p. c. an Wasser ab. (Pol. J. **242**. 231—32. Nov. 1881.)

Inhalt: Allard, F. Le Blanc, Joubert, Potier und Tresca, Sekundäre Säule von Faure 289. — Behr, A., Krystallisierter wasserfreier Traubenzucker 298. — Cahours, A., und E. Demarçay, Bildung der zweibasischen Sebacyl- und Korksäure 292. — Cazeneuve, P., Chlorierung des Camphers 302. — Chancel, G., Stickstoffhaltige Säuren von Ketonen 295. — Cross, C. F., und E. J. Bevan, Chemie der Bastfaser 298. — Darton, N. H., Fällung der Gerbsäure durch Kupfer 299. — Fricke, W., p-Toluylsäure und Xylylenamin 299. — Güssefeld, p-Amidophenol 300. — Hanemann, p-Toluylsäure und Phenylendiamin 299. — Hanemann und Stoddard, Anhydrobenzamidotoluylsäure 300. — Hanriot, M., Symmetrischer Dichloräther 293. — Hanriot und Oeconomidès, Metaldehyd 295. — Heppe, G., Darstellung von Essigäther 303. — Hermann, F., Succinylobernsteinsäurediäthylester 293. — Hübner, H., Anhydroverbb. 299. — Ide, Diäthylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid 200. — Koninck, O. de, Chinolin von Cinchonin 297. — Kronberg und Tubbe, Äthylanhydracetdiamidotoluol und Hydroxammonverb. 300. — Kupfer in Großbritannien 303. — Landrin, E., Ammoniumcitrate 293. — Lipp, A., Normalbutylaldehydammoniak und Normalamidovaleriansäure 295; Hydramid der Fettreihe (Triisobutylidendiamin) 301. — Meldola, R., Geschichte der aromat. Derivate des Methans 301. — Mensching, Anhydrosalicyldiamidobenzol (Anhydroorthohydroxybenzoyldiamidobenzol) 300. — Metger, Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid 300. — Mills, E. J., Schmelzpunkte organ. Verbb. 292. — Morse, p-Amidophenol 300. — Müntz, A., Galaktin 298. — Niemeyer, Dimethylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid 300. — Pichler u. Simon, Anhydrobasen und Jod 300; Diamylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid 300. — Plate, p-Toluylsäure und Toluylendiamin 299. — Renard, A., Destillationsprodukte des Kolophoniums 301. — Rennie, E. H., Benzylphenol und Derivate 298. — Sarrau, E., Zusammendrückbarkeit der Gase 289. — Schack u. Krische, Amidoanhydroverbb. 299. — Schmid, W., Neue Bildungsweise des Resocyanins 299. — Sennewald, Alkylverbb.; Amylanhydrodiamidobenzol 300. — Simon und Pichler, Diäthylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid 300. — Stoddard, Anhydroverbb. 300. — Stünkel, C., Anhydroverbb. 301. — Würtz, Pyridin- und Chinolinbasen 297.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 20. **Chemisches Central-Blatt.** 17. Mai 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Béchamp, Über die *Magenmikrozymen und deren verdauende Wirkung.* Vf. bespricht die Wirkung derselben auf Stärke, Rohrzucker, Fibrin, Caseïn und Primovalbumin. (C. r. **94.** 582—85. [27.*] Febr.)

A. Gautier, Über die *lösliche und unlösliche Modifikation des Fermentes der Magenverdauung.* Das Magenferment gilt als löslich, ohne dafs ein genügender Beweis für diese Eigenschaft bis jetzt gegeben zu sein scheint. Allerdings bilden sowohl der Magensaft als auch Pepsinlösungen nach dem Filtrieren durch Papier klare, kaum opalisierende Substanzen, allein man weifs, dafs die Papierfilter eine grofse Anzahl organische Granulationen, Keime, Bakterien etc. durchlassen. Andererseits beobachtet man, dafs Pepsinlösungen nach jeder Filtration einen nicht unbedeutenden Anteil ihrer Aktivität verlieren, was darauf hinzudeuten scheint, dafs ein Teil dieses Fermentes unlöslich ist. Ferner hat man in jüngster Zeit behauptet, dafs die aktivsten Agenzien der Magenverdauung nicht das Pepsin selbst, sondern Vibrionen und schlecht bestimmte Organismen sind, welche man immer in reichlicher Menge in dem Magensafte der Tiere bei voller Verdauung findet. Um sich zu überzeugen, ob das Magenferment wirklich löslich ist, hat Vf. Lösungen eines sehr aktiven Pepsins zuerst zweimal durch Papier und dann noch durch verglühtes Porzellan filtriert und die verdauende Wirkung der Lösung vor und nach der Filtration, sowie auch die des unlöslichen Rückstandes geprüft.

Lösungen von Schafpepsin, welche durch Porzellan filtriert und dann mit einer verdünnten Salzsäure von 0,5 p. c. versetzt waren, sind geeignet, das Fibrin vollständig zu verdauen. 5 g gut abgesogenes Ochsenfibrin wurden mit 0,4 g filtriertem Pepsin und 25 ccm angesäuertem Wasser versetzt und 22 Stunden lang bei 50° digeriert, worauf jenes vollständig in Pepton umgewandelt war, welches weder durch Salpetersäure, noch durch eine essigsaure Lösung von Ferrocyankalium gefällt wurde. Das gelöste Pepsin wird in der Kälte von dem Fibrin fixiert, ohne dafs es durch Waschen davon getrennt werden kann (Würtz). 5 g Fibrin wurden in einer durch Porzellan filtrierten Lösung von 0,5 g Pepsin verteilt; nach Ablauf einer Stunde und 20 Minuten wurde dieses *imprägnierte* Fibrin durch viel Wasser gewaschen und in Salzsäure von 0,5 p. c. digeriert. Nach Ablauf von 23 Stunden war das Fibrin ebenso peptonisiert, als wenn es mit 0,150 g nicht filtriertem oder mit 0,360 g durch Porzellan filtriertem Pepsin direkt digeriert worden wäre. Es wurden ferner mit demselben Pepsin, nachdem dasselbe zuerst mit 0,5 prozentiger Salzsäure und dann durch verglühtes Porzellan filtriert war, Verdauungsversuche ausgeführt. Eine Lösung von 0,350 g so behandelten Pepsins wandelte 5 g Ochsenfibrin bei 50° nach 24 Stunden vollständig in Pepton um.

Hiernach wirkt das durch Porzellan filtrierte, also von seinen unlöslichen Bestandteilen vollständig befreite Pepsin immer schwächer als vor der Filtration. Vf. fand, dafs im Mittel 0,184 g filtriertes Pepsin die gleiche Wirkung haben wie 0,087 g nicht filtriertes. Durch die Filtration durch Porzellan verliert also das Pepsin ungefähr die Hälfte seiner verdauenden Wirkung, woraus folgt, dafs dieser Verlust auf die Zurückhaltung des un-

löslichen Anteiles zurückzuführen ist. Dies wurde durch folgenden Versuch bestätigt. 100 Tle. Schafpepsin hinterließen beim Filtrieren durch Porzellan 2,16 Tle. unlösliche Substanz. Diese zeigte sich bei einer tausendmaligen Vergrößerung unter dem Mikroskope als kleine lichtbrechende Körperchen von 10—12 mal geringerem Durchmesser als die Zellen der Bierhefe, rundlich oder eiförmig und mit einer ziemlich langsamen Bewegung begabt; häufig sind zwei in Form einer 8 verbunden und erscheinen dann beweglicher. Außerdem beobachtet man noch zahlreiche Körper, welche wie Agglomerate jener lichtbrechenden Körperchen erscheinen, aber unbeweglich sind. 0,5 prozentige Salzsäure scheint ohne Einfluß auf die Bewegungen zu sein. Daneben findet man ferner Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat, kleine Fettkügelchen, wenig Hefezellen und sehr kleine Bakterien. Nachdem der Rückstand 4 Tage lang mit 0,3 prozentiger Salzsäure ausgewaschen und getrocknet war (wodurch man aus 4 g Pepsin 0,086 g Rückstand erhielt), wurden 0,05 g desselben mit 25 ccm derselben Salzsäure verrieben und mit 5 g Pepsin versetzt. Nach Ablauf einer Stunde war das letztere ebenso vollständig verflüchtigt wie eine andere, zur Vergleichung mit 0,350 g nicht filtriertem Pepsin angesetzte Menge, aber nach 24 Stunden Digestion bei 49° konnte konstatiert werden, daß die Peptonisation etwa derjenigen gleich war, welche durch 0,02 g desselben Pepsins bewirkt worden wäre. Die Verflüssigung des Fibrins erfolgt demnach selbst in der Kälte durch die unlöslichen Teile des Pepsins sehr verschieden, doch scheint die vollständige Verdauung nicht erreicht werden zu können. Sie hält bei einem gewissen Stadium an, welches durch verlängerte Einwirkung nicht überschritten zu werden scheint und durch die Bildung intermediärer Produkte, die durch Salpetersäure gefällt werden und sich zum Teil in einem Überschusse des Verdauungsproduktes oder in überschüssiger Säure lösen, charakterisiert ist.

Diese unlöslichen Partikelchen, welche wahrscheinlich nur Granulationen des Protoplasmas der peptonliefernden Zellen sind, repräsentieren demnach ein unlösliches, sehr aktives Pepsin, da sie ein 6—7 mal größeres Verdauungsvermögen besitzen als das Pepsin selbst. (C. r. **94**. 652—55. [6.*] März.)

Duclaux, Über die *Magenverdauung*. Die vorstehende Arbeit von GAUTIER veranlaßt Vf. zu folgender vorläufigen Mitteilung. Bei der Einwirkung von Fermenten auf das Caseïn beobachtete er eine Diastase, durch welche jenes in ein Pepton übergeht, welches ganz ähnlich mit dem im Verdauungskanal erzeugten ist. Da sich die Fermente hiernach geeignet zeigen, die normalen Flüssigkeiten des Organismus zu ersetzen, so mußte man sich fragen, welchen Anteil sie an der Verdauung nehmen, die ja immer in ihrer Gegenwart von statten geht, und welche Rolle sie bei künstlichen Verdauungsversuchen spielen. Wie zur Erörterung dieser Frage zu verfahren sei, ist in der Arbeit von PASTEUR gezeigt worden. Man braucht nur auf sterilisierte Nahrungsstoffe Verdauungsflüssigkeiten einwirken zu lassen, welche durch Filtration von allen Keimen befreit sind. Vf. hat Speichel, Magensaft und unter etwas modifizierten Bedingungen auch Pankreas angewendet. Diese vorläufige Mitteilung bezieht sich nur auf den Magensaft. Der Mageninhalt enthält für gewöhnlich eine Menge verschiedener Fermente, darunter verschiedene Species von Hefe, sowie bewegliche und unbewegliche Filamente und besonders Milchsäureferment, dessen Gegenwart das Vorhandensein der Milchsäure im Magensaft erklärt. Die Mehrzahl dieser Fermente sezernieren Diastase, welche sich mit den aus den Zellen des aus der Magenschleimhaut stammenden mischen, und die sich im lebenden Tiere nicht leicht eliminieren lassen. Wenn man das eigentliche Produkt der Labdrüsen studiert, so besteht das beste Mittel darin, das Tier während der Verdauung zu töten, den Mageninhalt einige Minuten lang mit einer großen Menge Wasser zu waschen und dann die Schleimhaut zu macerieren. Man findet dann, daß die Diastase des Zuckers und der Stärke in dem Magensafte des Schafes und des Hundes bald vorhanden sind, bald nicht, daß sie aber in dem Safte der Labdrüsen immer fehlen. Die physiologische Verdauung der stärkeartigen Substanz geschieht demnach nicht im Magen, oder wenn sie stattfindet, nur durch Wirkung von Fermenten. Der Vf. bewahrt seit länger als einem Jahr gekochte Stärke in reinem Magensaft, ohne daß sie ihre Eigenschaft, Jod zu bläuen, verloren hat. Die Diastasen der Eiweißkörper sind im Magen selten vorhanden, weil die Fermente, welche sie erzeugen könnten, sich daselbst in einem Zustande von Unthätigkeit befinden, so daß der Magensaft für die Verdauung der Eiweißkörper auf sich allein angewiesen ist. Aber er greift sie nicht alle mit gleicher Leichtigkeit an. Er koaguliert das Caseïn, verändert das Koagulum aber nicht. Die eigentliche Verdauung desselben erfolgt erst durch den Pankreas. Das rohe Eiweiß widersteht der Wirkung des Magensaftes bedeutend und verläßt oft den Magen, ohne mehr als eine oberflächliche Veränderung erlitten zu haben. Das gekochte Eiweiß dagegen wird viel lebhafter angegriffen, dann kommt der Kleber und das Blutfibrin, welches schon nach kurzem Aufenthalt im gesunden Magen vollständig peptonisiert ist. Aus diesem verschiedenartigen Verhalten des Magensaftes auf die Eiweißkörper erklärt sich auch die verschiedene Wirkung, welche er auf die anatomischen Elemente

des Muskelgewebes übt. Die Sarcoprismen werden weit lebhafter angegriffen, als die BOWMAN'schen Scheiben, welche kaum etwas aufgebläht und disloziert erscheinen, nachdem jene schon zerbröckelt oder verflüssigt sind, aber selbst bei diesen letzteren dauert die Umwandlung lange, und was aus dem Magen austritt ist ein Gemenge fester Elemente, intakte BOWMAN'sche Scheiben, kaum aufgeblähte oder in der Zerstörung begriffene Sarcoprismen und flüssige Elemente, welche sich in den verschiedenartigsten Stadien der Peptonisation befinden. Hiermit hängt auch die Frage zusammen, warum sich der Magen nicht selbst verdaut. Auf Grund eines berühmt gewordenen Experimentes hat CLAUDE BERNARD diesen Widerstand einer schützenden Oberhautschicht zuzuschreiben versucht, allein diese Antwort ist nicht zutreffend, denn es handelt sich nicht darum, zu wissen, warum der Magensaft, nachdem er in die Höhle eingetreten ist, die Zellen der Schleimhaut nicht löst, sondern vielmehr darum, weshalb er sie nicht in dem Moment seiner Sekretion bereits löst. Die Frage kann nur gestellt werden so lange man annimmt, daſs der Magensaft auf alle Eiweiſskörper gleichartig wirkt. Dagegen besitzt die Thatsache nichts überraschendes mehr, wenn man weiſs, daſs einige der Eiweiſskörper durch den Magensaft nicht angegriffen werden. Es ist dies nur ein spezieller Fall des allgemeinen und notwendigen Gesetzes, welches verlangt, daſs jede Zelle aus solchen Elementen bestehe, welche unter den Bedingungen, unter denen sie sich entwickelt und lebt, unangreifbar sind. (C. r. **94.** 736—39. [13.*] März.)

Duclaux, Über die *Pankreasverdauung.* Der natürliche pankreatische Saft und die durch Maceration von Pankreas erhaltene Flüssigkeit sind zu dick, um sich durch Filtration von organisierten Fermenten befreien zu lassen. Vf. hat sich bei seinen Versuchen soviel wie möglich davon zu befreien versucht, wie er in seiner Originalarbeit ausführt. Stärkekleister wird sehr rasch verflüssigt. Es bleibt von den Stärkekörnern nur die Hülle übrig. Diese Wirkung des Pankreas ist bereits genügend bekannt. Wenn man ein Stück Pankreasgewebe von 1—2 mg in 10 ccm Milch bringt, so wird nach Verlauf einiger Stunden die Flüssigkeit nicht mehr durch Säuren koaguliert, noch durch Ferrocyankalium oder Salpetersäure gefällt. Hiernach ist es der Pankreas, welcher das Caseïn verdaut. Das Gewebe der Muskelfasern wird gelockert, namentlich an den Enden, wo es nicht mehr von Sorkolemm bedeckt ist. Die Fibrillen trennen sich von einander der Länge nach (während sie durch den Magensaft in Querscheiben gespalten werden) und allmählich verwandelt sich die Faser in eine breiige Masse, doch findet keine vollständige Lösung statt. Die Elemente, welche der Einwirkung widerstehen, sind zu klein und zu unbestimmt, als daſs man sie histologisch unterscheiden könnte; jedenfalls aber ist es wichtig, daſs auch die pankreatischen Säfte ebensowenig wie der Magensaft im Stande sind, alle Eiweiſskörper in gleicher Weise zu lösen. Eine andere Beobachtung führt zu demselben Schluſs. In dem Kolben, in welchem die Verdauungsversuche vorgenommen wurden, waren die Fragmente des Pankreasgewebes intakt geblieben, und man konnte sie noch nach Ablauf eines Jahres wiederfinden. Der Pankreas verdaut sich also ebenso wenig wie der Magen selbst. Wenn man einerseits erwägt, daſs das Caseïn, welches dem Magensaft widersteht, von dem Pankreas verdaut wird, und andererseits, daſs das Gewebe des Pankreas sich rasch im Magensaft löst, so könnte man sich zu dem Schlusse für berechtigt halten, daſs die aktiven Diastasen des Magensaftes und des Pankreas verschieden sind. Allein dieser Schluſs ist verfrüht, denn der Vf. wird zeigen, daſs die Wirkung einer Diastase eine sehr komplexe Funktion physikalischer und chemischer Bedingungen des Mittels ist, innerhalb dessen sie erfolgt. (C. r. **94.** 808—810. [20.*] März.)

Duclaux, *Verdauung der Fette und der Cellulose.* CLAUDE BERNARD hat nachgewiesen, daſs der Pankreas die Fette emulsiert, und führte die Wirkung auf das Vorhandensein einer Diastase im Magensaft zurück, ähnlich denjenigen, welche zur Verflüssigung der Stärke und der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel dienen. Gegen diese Erklärung erhebt Vf. einige Zweifel. In einer Abhandlung aus dem Jahre 1870 (über die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten) hat er gezeigt, daſs das Emulsionsvermögen einer Substanz durch sehr verschiedene Prozesse mitgeteilt werden kann und nur davon abhängt, daſs gewisse physikalische Bedingungen zwischen den beiden zur Emulsion zu bringenden Flüssigkeiten vorhanden sind. Die wichtigste dieser Bedingungen besteht darin, daſs die kapillaren Konstanten, die Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten gleich oder ähnlich sind. In zweiter Linie intervenieren dabei die Gleichheit der Dichten, wodurch die Kügelchen der Fettsubstanz getrennt erhalten werden und die Emulsion ihre Beständigkeit erlangt, ferner die Zähigkeit der Emulsionsflüssigkeit, welche das Aufsteigen der Fettkügelchen verzögert und endlich die Fähigkeit derselben Flüssigkeit, beim Schütteln zu schäumen oder sich zu dauerden Blasen aufzublähen. Zwar ist das Vorhandensein aller vier Bedingungen nicht durchaus nötig, denn wenn auch eine fehlt, so kann doch die Emulsion eintreten, indes ist sie weniger beständig.

Bezüglich des pankreatischen Saftes findet man alle Bedingungen und besonders die

wichtigste, nämlich die Gleichheit der Oberflächenspannungen, realisiert. Dieser Saft besitzt unter allen Flüssigkeiten des Organismus die stärkste Alkalinität. Sobald er in Berührung mit einem Fette gebracht wird, verseift er dieses, allerdings nur wenig, aber die geringe Menge Seife, welche hierdurch gebildet wird, ist, wie in der genannten Arbeit gezeigt worden ist, hinreichend, die Oberflächenspannung der Emulsionsflüssigkeit um so viel zu verhindern, daſs sie der der Fettsubstanzen nahezu gleich wird. Versetzt man destilliertes Wasser mit so viel Natron, wie sich im Pankreas findet, so erhält man eine Lösung von dem gleichen Emulsionsvermögen wie dieser besitzt. Wenn man auſser dem Gesagten noch in Erwägung zieht, daſs die Emulsion durch den Pankreas augenblicklich und vom ersten Momente an vollständig ist, während die Wirkung der Diastasen langsam und allmählich verläuft, ferner, daſs die Emulsion bei allen Temperaturen mit gleicher Leichtigkeit erfolgt, während die Diastasen unterhalb 15° fast wirkungslos sind und endlich, daſs eine Menge Substanzen, welche die Wirkungen der anderen Diastasen aufheben, ohne Einwirkung auf die vermeintliche Emulsionsdiastase sind: so ist man wohl berechtigt, letztere aus der Zahl derjenigen zu streichen, welche im Organismus wirksam sind und die Emulsion ausschlieſslich als eine physikalische Erscheinung aufzufassen. Diese Schluſsfolgerung, welche einen Unterschied zwischen der Emulsion der Fette und der diastatischen Verdauung der Eiweiſskörper, der Stärke etc. feststellt, wird durch die Thatsache bestätigt, daſs die Fette direkt in die Blutbahn eingeführt werden können, während der Zucker und das Eiweiſs unter den gleichen Bedingungen mit dem Harn eliminiert werden. Der Zucker und das Eiweiſs müssen, wenn sie aus dem Verdauungskanale in den Organismus aufgenommen werden können, die Leber und die Pfortader passieren; die Fette dagegen treten bei den Säugetieren durch die Chylusgefäſse direkt in die Zirkulation, und bei den übrigen Wirbeltieren erlaubt ihnen das Jacobson'sche System nicht, durch die Leber zu gehen, wo ihr Durchgang nutzlos ist und nach Magendie nicht ohne Nachteil sein würde.

Im Gegensatze zu den Fetten haben die celluloseartigen Körper, wenn sie verdaulich sind, nötig, in dem Verdauungskanale eine vorgängige Lösung zu erleiden, ohne daſs man genau wüſste, wo diese erfolgt. Vf. hat sich überzeugt, daſs die Diastasen des Magens und selbst die des Pankreas, welche man nach ihrer Wirkung auf die Stärke für wirksamer halten muſs, als die anderen, doch unfähig sind, die Cellulose umzuwandeln. Von den Diastasen des Darmsaftes will Vf. nicht reden. Da alle Eigenschaften, welche man ihnen beigemessen hat, nur immer unter Mitwirkung geformter Fermente beobachet wurden, so liegt bis jetzt kein Grund vor, an ihre Existenz zu glauben.

Hiernach ist man berechtigt, sich zu fragen, ob es wirklich verdauliche Cellulose giebt. Ein Versuch mit Pflanzenfressern und besonders mit Wiederkäuern ist schwer auszuführen; leichter gelingt er mit körnerfressenden Vögeln. Vf. hat sich durch Fütterung von Tauben mit Buchweizen, Malz und Perlgraupen überzeugt, daſs man in den Exkrementen nicht die ganze Menge der Cellulose unverdaut wiederfindet; es wurde in allen Fällen ein Verlust konstatiert, welcher bis zu $^1/_5$ der Gesamtcellulose stieg. Welches aber ist das verdauende Agens? Untersucht man die ganzen Körner, die sich in dem Kropfe der Vögel oder in dem Pansen der Wiederkäuer befinden, so findet man darunter immer eine gröſsere Zahl, deren Inhalt so flüssig ist, daſs beim Drücken ein Tropfen einer milchigen Flüssigkeit herausspritzt. In dieser beobachtet man unter dem Mikroskop unveränderte Stärkekörner, welche noch in der Form der Zelle, die sie einschloſs, zusammengelagert, aber von jeder Zellhaut befreit sind und in einer Flüssigkeit schwimmen, die Tausende kleiner Stäbchen enthält, ganz ähnlich den Amylobactonen, welche Van Tieghem als das Ferment der Cellulose anspricht. Diese kleinen Stäbchen von verschiedener Form könnten wohl dazu bestimmt sein, die Verdauung der Cellulose zu bewirken. Man begreift ohne Mühe, daſs diese Körperchen, welche die Verflüssigung des Inhaltes der Körner bewirken, bei den Herbivoren an der Verdauung teilnehmen. Übrigens ist es sicher, daſs, sobald sie einmal vorhanden sind, ihre Wirkung, wenn auch nicht im Magen der Säure wegen, so doch in dem Darme fortdauern kann. Die Schluſsfolgerungen, zu welchen der Vf. in seiner letzten Mitteilung über die Fermente der Eiweiſskörper gelangt ist, sind auch auf die Cellulosefermente anwendbar, welche man für jetzt wenigstens und unter Vorbehalt eines Umstandes, auf welchen Vf. nächstens zurückkommen wird, als die einzigen Agenzien einer wahren physiologischen Verdauung ansehen muſs. (C. r. **94.** 976 bis 978. [3.*] April.)

Faye weist in bezug auf die vorstehende Mitteilung von Duclaux darauf hin, daſs er die Frage der Emulsion bereits im Jahre 1861 (C. r. 9. Sept.) gleichfalls behandelt hat. (C. r. **94.** 979—80. [3.*] April.)

A. Béchamp, Über die *Mikrozymen der Magendrüsen und über ihr Verdauungsvermögen.* Die Mikrozymen des Magens, von denen der Vf. in einer früheren Mitteilung gesprochen hat, waren aus den Trümmern der Drüsen extrahiert, welche immer in dem

durch eine Magenfistel entnommenen Magensafte mit enthalten sind. Ihre Untersuchung ergab, daſs sie, wenn sie mit so viel Salzsäure als der Magensaft normal enthält, vermischt werden, die Eiweiſskörper ebenso wie der Magensaft und wie die Mikrozymen des Pankreas verdauen. Daraus ergab sich ferner das wichtige Resultat, daſs diese Mikrozymen sich nicht selbst verdauen. Vf. hat versucht, die Mikrozymen der Magendrüsen auf dieselbe Weise zu extrahieren, wie die des Pankreas, allein der schleimige Zustand jener gestattete dies nicht. Die Ursache, daſs sie ihre eigene Substanz unangegriffen lassen, liegt ohne Zweifel darin, daſs die chemische Substanz, welche ihre Gewebe bildet, durch Salzsäure unangreifbar ist.

Auf einem langen und mühseligen Wege ist Vf. dahin gelangt, das geformte Ferment zu isolieren, welches in den Magendrüsen die aktive organische Substanz des Magensaftes liefert. Es wurde dazu die Magenschleimhaut eines bisher nur mit Milch ernährten Kalbes benutzt, ferner die eines Kalbes, welches schon gefressen hatte, eines erwachsenen Schweines und eines erwachsenen Hundes angewandt. Die Operation gelang in allen Fällen und die erhaltenen Produkte zeigten die gleiche Aktivität und dieselben Eigenschaften. Der Magen wurde geöffnet, mit einer groſsen Menge Wasser gewaschen, überhaupt sorgfältig gereinigt von allen Nahrungsresten, und die Schleimhaut vorsichtig abgelöst. Auf diese Weise erhielt man z. B. aus sechs Schweinemagen ungefähr 1500 ccm eines schleimigen fadenziehenden Magma. Im Mikroskop beobachtete man verschieden geformte Elemente der Drüsen, freie Zellen, Zellkerne etc. Das mit etwas Salzsäure versetzte Magma wurde bei einer Temperatur von 30—40° 12 Stunden lang sich selbst überlassen und dann auf ein Filter gebracht. Man erhielt auf diese Weise eine erste Lösung und ein neues, weniger feines Magma. Dieses wurde mit Äther erschöpft und dadurch das Fett und ein roter Farbstoff beseitigt; nach dieser Behandlung ist die Substanz fast gar nicht mehr schleimig; man verteilt sie in ungefähr ihrem gleichen Volum verdünnter Salzsäure (0,5 bis 1,0 p. c.) und läſst sie wiederum 16—24 Stunden bei 30—40° stehen. Durch Filtration erhielt man eine neue Lösung und ein sehr fein verteiltes, fast pulverförmiges Produkt, welches mit Wasser gewaschen und durch ein seidenes Sieb geseiht wurde, um die gröberen Teile zu entfernen. (Alle Gefäſse und Utensilien, welche hierzu dienten, sowie auch alle Filter waren immer mit Kreosotwasser behandelt worden.) In diesem Zustande löste sich die Substanz unter dem Mikroskop in molekulare Granulationen und in Kerne von Magenzellen auf; die Struktur des Drüsengewebes war vollständig verschwunden und man fand durchaus keine andere organisierte Substanz. Nach dem Abtropfen bildet die Substanz eine gelblichgraue Masse, mehr oder weniger der Bierhefe ähnlich; ein Hundemagen lieferte ungefähr 4 g, ein Kalbsmagen 4—6 g.

Diese ist die aktive organisierte Substanz der Magendrüse; sie besteht aus isolierten Mikrozymen und solchen, welche noch in Form von Kronen der Drüsenzellen miteinander verbunden sind. Sie besitzt, obwohl sie unlöslich ist, alle verdauenden Wirkungen des Magensaftes und der Magenmykrozymen: ihre Einwirkung auf Zucker ist gleich Null, Stärkekleister wird dadurch nur etwas verflüssigt, ohne irgend welche Spur von Saccharifikation. Nach längerer Zeit treten assoziierte Mikrozymen und kleine Bakterien auf. Wenn man das Gemenge mit Chlorwasserstoffsäure ansäuert, so hört die Bildung der Bakterien auf; hierin besteht die ganze Wirkung. Was die Wirkung auf Fibrin, Caseïn und Musculin betrifft, so ist sie in neutralen Flüssigkeiten gleich Null. Die Wirkung tritt erst bei Gegenwart von Salzsäure ein, wobei die geformten Elemente ihr Aussehen nicht ändern.

Die Mikrozymen sind unlöslich in einprozentiger wässeriger Salzsäure, so lange sie auch in Berührung bleiben mögen. Selbst durch fünfprozentige siedende Salzsäure werden sie nicht gelöst. Nur die Kerne desaggregieren sich allmählich. Durch eine zehnprozentige Kalilösung werden sie aufgebläht und verlieren ihre Form. Mit konzentrierter Kalilauge entwickeln sie in der Wärme Ammoniak. Durch das Millon'sche Reagens färben sie sich rosa, wenn man kocht, durch Salpetersäure schwach gelb. Beim Verbrennen entwickeln sie einen Geruch, welcher nicht genau dem des verbrennenden Hornes gleicht. Die Substanz ist demnach eiweiſsartig, aber eigentümlich. In frischem Zustande enthält sie 87 p. c. Wasser und 13 p. c. organische Substanz. Sie hinterläſst 1,2 p. c. Asche.

Da nach diesen Versuchen unter dem Einflusse von Salzsäure bei der physiologischen Temperatur die Substanz der Magenschleimhaut mit Ausnahme der Mikrozymen verschwindet, so wird sie verdaut und zwar durch eben diese Mikrozymen. Wenn dem so ist, so läſst sich nicht begreifen, warum diese Schleimhaut sich nicht auch physiologisch verdaut. Sie muſs sich notwendig verdauen, aber während die Drüsen funktionieren, schwellen die Zellen dieser Drüsen an, d. h. es findet Organisation, Vermehrung der Mikrozymen und Bildung neuer Zellen statt, um die verschwundenen zu ersetzen. Wenn demnach die Magendrüsen sich nicht zu lösen scheinen, so rührt dies daher, daſs die Bildung derselben ihre Zerstörung überwiegt. (C. r. **94**. 879—83. [27.*] März.)

E. Duclaux, Über die *Darmverdauung.* Die Diastasen, mit denen die Nahrungssubstanzen bei ihrer Mischung mit Magensaft und Pankreas imprägniert werden, bleiben nicht notwendig während der ganzen Dauer der Verdauung aktiv. Das Pepsin, welches nur bei Gegenwart einer Säure wirkt, wird paralysiert, sobald es den Magen verläſst und zwar durch die Alkalinität der Galle. Es verliert hierdurch alle Einwirkung auf die Eiweiſskörper. Dagegen beläſst diese Alkalinität, welche innerhalb der ganzen Länge des Dünndarmes bestehen bleibt, den Diastasen des Pankreas ihre volle Wirkung. Überdies begünstigt sie, wenn sie nicht zu stark ist, die rasche Entwickelung der Mikrobien, welche ihre Diastasen zu denen, die der Organismus normal erzeugt, addieren und auf ihre Rechnung und zu ihrem Nutzen einen Teil der Substanzen, innerhalb deren sie sich entwickeln, umwandeln. Die Diastasen, welche von ihnen ausgeschieden werden, dienen ihnen in der That nur als Mittel, in ihrer Umgebung aus nicht assimilierbaren Substanzen eine Nahrungsmasse zu schaffen, welche für ihre eigene Entwickelung geeignet ist. Ganz in derselben Weise erzeugt sich die Bierhefe aus Rohrzucker Glykose, welche dann durch ihren Lebensprozeſs in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird. Besteht nun die chemische Wirkung der Diastase auf Eiweiſskörper wie beim Zucker und bei der Stärke ebenfalls nur in einer Hydratation und einer darauffolgenden Spaltung? Dies ist sehr wahrscheinlich, aber noch nicht bewiesen. Wie dem auch sei, so ist für den Moment von Interesse, daſs die Eiweiſssubstanz, nachdem die Diastase auf sie eingewirkt hat, eine Eiweiſssubstanz bleibt, wie auch der Zucker unter denselben Bedingungen Zucker bleibt.

Die verschiedenen Substanzen, denen man unter den Produkten der natürlichen und künstlichen Verdauung der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel begegnet (Leucin, Tyrosin, Skatol, Ammoniaksalze etc.), werden weder durch Diastasen, noch durch Verdauungssäfte erzeugt, sondern sind in demselben Sinne Produkte vitaler Kräfte wie Alkohol und Kohlensäure bei der Gährung des Zuckers; ihre Existenz legt Zeugnis für die Intervention von Fermenten und lebenden Zellen ab und ihre Menge steht im Verhältnis zur Zahl dieser Zellen und zur Zeit, innerhalb deren sie gewirkt haben. Man würde sich übrigens täuschen, wenn man sie den Zellen derjenigen Fermente zuschreiben wollte, die den Darmkanal erfüllen. Man findet Leucin und Tyrosin auch in der Galle und in dem pankreatischen Safte, weil sowohl die Leber als auch die Bauchspeicheldrüse aus lebenden Zellen bestehen und weil das Leben sich oft in der gleichen Weise äuſsert und sich mit denselben Rückständen verändert, wenn die Nahrung die gleiche ist. So können gewisse Fermentzellen, wie Vf. gezeigt hat, Harnstoff sezernieren. Wenn man die Ernährung verschiedener Zellen studiert, so berechtigt nichts dazu, die Fermentzellen von den Zellen zu trennen, welche die Gewebe bilden und die Organe und den Körper der höheren Tiere zusammensetzen. Aber die Menge des Leucins, Tyrosins etc., welche den normalen Ernährungsflüssigkeiten des Organismus entstammt, bildet nur einen sehr kleinen Teil der Menge, welche man im Darme findet und welche sich in dem Maſse mehr und mehr anhäuft, wie die Verdauung fortschreitet. Der Überschuſs ist auf Rechnung der Fermentzellen zu bringen, deren Zahl sich mit der Aktivität der Verdauung vermehrt.

Zu demselben Schlusse gelangt man, wenn man die Verdauungsgase betrachtet. Weder die Diastasen der Fermente, noch die des Organismus geben niemals eine Gasentwickelung und man muſs deshalb die Entwickelung von Kohlensäure und wasserstoffhaltigen Gasen, denen man in einem Darme begegnet, als eine Wirkung der Fermentzellen betrachten.

Es ist hiernach nicht zweifelhaft, daſs die Fermente an der Verdauung beteiligt sind, indem sie Diastasen erzeugen, welche sich zu denen des Organismus addieren, und indem sie einen Teil der gebildeten Substanzen zu ihrem Nutzen umwandeln. Mit einem Worte, sie bewirken eine Verdauung, welche zu unserer eigenen hinzutritt. Die Frage, in welchem Verhältnisse beide Wirkungen zueinander stehen, ist sicherlich schwer zu entscheiden. In folgender Weise könnte man an ihre Erörterung herantreten.

Zuvor kann man die Lebhaftigkeit der Bildung von Diastasen in den Fermentzellen mit der in den Verdauungsdrüsen vergleichen, indem man untersucht, wo bei gleichem Gewichte mehr Diastase gebildet wird. In einer Untersuchung über die Milch, welche demnächst in den Annales de l'Institut agronomique erscheinen soll, wird der Vf. für das Ferment des Caseïns zeigen, daſs bei gleichem Gewichte lebender Zellen diese Fermente ebenso aktiv in bezug auf die Bildung von Diastase sind als die Verdauungsdrüsen. Wenn man aber in Betracht zieht, daſs die Absonderungen des Magensaftes und des Pankreas intermediär sind, daſs dagegen die Intervention der Fermente fortdauernd ist, so ist wohl die Annahme gestattet, daſs ihre Einwirkung im Vergleich mit der der normalen Verdauungsflüssigkeiten des Organismus keineswegs unbeachtet bleiben darf. Der Versuch zeigt, daſs eine Nahrungssubstanz unter günstigen Bedingungen durch Einwirkung geformter Fermente auſserhalb des Organismus in einer Zeit, welche die gewöhnliche Dauer der Verdauung nicht überschreitet, vollständig umgewandelt werden kann. Nun aber läſst

sich annehmen, daſs unter sonst gleichen Umständen die Wirkung der Fermente in den Eingeweiden jedenfalls eine promptere ist, als in einem Glasgefäſse, weil in letzterem Falle die Produkte der Fermentation nicht entfernt werden, welche, wie man weiſs, in der Regel den Prozeſs, welchem sie ihre Entstehung verdanken. verzögern. Hiernach dürften die beiden Einflüsse ihrer Gröſse nach in gleichem Range stehen.

Zu demselben Resultate gelangt man noch auf einem anderen Wege. Oben wurde erwähnt, daſs gewisse Elemente des Darminhaltes, wie z. B. Leucin, Tyrosin und Ammoniaksalze fast ausschlieſslich das Produkt der vitalen Aktion der Fermente sind. Wenn man nun einerseits untersucht, wie viel von diesen Substanzen durch Fermentation einer gewissen Quantität Caseïn gebildet wird, und andererseits, wie viel man davon in einem bestimmten Gewichte derjenigen Substanz, welche man am Ende des Darmes eines mit Milch ernährten Tieres findet, so kann man zu einer Feststellung derjenigen Menge Caseïn gelangen, welche durch Fermente umgewandelt worden ist. Allerdings wird sich hierdurch nur ein sehr rohes Resultat ergeben, aber die Zahlen, welche man erhält, werden doch immerhin eine gewisse Vergleichung gestatten. (C. r. **94.** 877—79. [27.*] März.)

A. Béchamp, *Die Magenmikrozymen und das Pepsin.* Bemerkungen zu der Note von A. Gautier vom 6. März (s. o. S. 305). Die aktiven organischen Substanzen des Magensaftes sind unzweifelhaft löslich. Vf. hat das Rotationsvermögen von mehr als 100 Proben physiologischen Magensaftes des Hundes und von daraus isolierten Substanzen bestimmt. Nun aber muſs eine Substanz, deren Rotationsvermögen man bestimmen kann, notwendig löslich sein. Deshalb verdient die Angabe von Gautier, daſs ein unlösliches Pepsin existiert, welches löslich werden kann, die gröſste Beachtung. Der Vf. kennt noch nicht genügend die Produkte, mit denen Gautier gearbeitet hat; er setzt aber voraus, daſs seine mikroskopischen Partikel Mikrozymen sind, welche zufällig in einem käuflichen Pepsin enthalten waren; seinen früheren Angaben nach ist ein Mikrozyma eine organisierte, wie eine Zelle konstituierte Substanz, was auch von allen Seiten angenommen zu sein scheint; in Deutschland nennt man sie Mikrococcen, welchen Namen man in Frankreich annimmt und dadurch nur Verwirrung schafft. Die Mikrozymen sind also organisiert und deshalb ihrem Wesen nach unlöslich, denn Organisation und Löslichkeit sind widersprechende Begriffe. Man kann nicht sagen, daſs ein organisierter Körper löslich oder flüchtig sei. Allein dies ist nicht alles. Aus zahlreichen früheren Beobachtungen des Vf's. ergiebt sich, daſs die Mikrozymen fähig sind, unter gewissen Bedingungen sich zu Vibrionen zu entwickeln, indem sie durch den Zustand associierter Mikrozymen hindurchgehen, von einer Vereinigung zweier in 8-Form bis zu Schnüren von 3—20 Gliedern etc., woraus man Gattungen unter dem Namen *Torula* gemacht hat. Aus diesem histologischen Ensemble ist für den Vf. seit mehr als 15 Jahren der Begriff, die Organisation und Struktur des Mikrozyma resultiert.

Erwägt man nun, daſs sie, obgleich in morphologischer Hinsicht identisch und von äuſserster Kleinheit, doch verschiedene Funktionen in verschiedenen Organen des Körpers (Leber, Niere, Pankreas, Magendrüsen etc.) besitzen, so erlangt man eine Vorstellung von der Wichtigkeit des Studiums dieser kleinsten Wesen, deren Gröſse derart ist, daſs auf den Raum eines Kubikmillimeters mehr als 15 Milliarden gehen.

Hiernach kann ein Magenmikrozyma unmöglich eine Art unlöslichen Dinges sein, welches sich langsam in lösliches Pepsin umwandelt; es ist vielmehr ein Organismus, welcher ungeachtet seiner äuſsersten Kleinheit auf chemischem Wege doch in Gemäſsheit der vitalen Bedingungen Pepsin produziert. Das Mikrozyma erzeugt ebenso, wie die Leber Galle und Glykose etc. erzeugt, Pepsin, oder um es noch bestimmter auszudrücken, gewisse Schimmelpilze, die das lösliche Ferment erzeugen und enthalten, das den Rohrzucker invertiert, ein Ferment, welches der Vf. *Zythozymase* genannt hat und das man auch als das Inversionsferment bezeichnet. Früher hat Vf. zwei Funktionen in gewissen Schimmelpilzen unterschieden: die eine, welche darin besteht, den Rohrzucker zu invertieren und die andere: die Glykose in Alkohol, Essigsäure etc. umzuwandeln. Dieses Inversionsvermögen verdanken sie ihrem löslichen Agens, welches Vf. mit der Diastase verglichen hat und bei deren Entdeckung er den Namen Zymase einführte. Die Hefe erzeugt, wie die Schimmelpilze, ihre Zymase aus den umgebenden Substanzen durch einen Ernährungsakt, ähnlich dem, infolge dessen sie aus Glykose Alkohol und die anderen Produkte der alkoholischen Gärung bildet. Überdies hat Vf. gezeigt, daſs die Zythozymase sich sowohl unter den Produkten befindet, welche die Hefe während der Zuckergärung desassimiliert, als auch, wenn man sie mit Wasser infundiert.

Man muſs diese beiden Funktionen der Hefe wohl unterscheiden. Die Inversion kann deshalb stattfinden ohne Gegenwart von Hefe, während diese nötig ist, um jene zu bilden und zu sezernieren, gerade so wie sie nötig ist zur Bildung und Sekretion des Alkohols, der Essigsäure, des Glycerins etc.

Mit den Mikrozymen des Magens verhält es sich ebenso. Das Pepsin bildet sich

innerhalb derselben und wird durch sie sezerniert, und dieses Pepsin übt ebenso wie sie seine chemische Wirkung auf die Eiweifskörper, nur in einem Mittel von angemessenem Säuregehalte.

Kurz, wenn die Körperchen, welche GAUTIER beschrieben hat, wirklich Mikrozymen sind, so müssen sie ihre Zymase, ohne sich zu lösen, sezernieren, ebenso wie die Hefe sich nicht löst, indem sie die ihrige ausscheidet; die Sache mufs sich gerade so verhalten, wie Vf. schon früher gezeigt, dafs nämlich die Mikrozymen der Magendrüsen, mit verdünnter Salzsäure behandelt, ohne sich zu lösen, ihre Zymase abscheiden und eine Lösung liefern, welche die Eiweifskörper ebenso zu lösen und zu verdauen vermag wie der physiologische Magensaft. Wenn es anders wäre, so würde GAUTIER eine interessante Entdeckung gemacht haben, welche aber nichts mit der Theorie der Mikrozymen gemein haben würde.

Auf das was GAUTIER über das mit Pepsin *imprägnierte* Fibrin gesagt hat, will Vf. seine Ansicht nicht äufsern. In einer späteren Arbeit über das Fibrin gedenkt er einen Versuch zu machen, durch welchen bewiesen werden soll, dafs Salzsäure allein, ohne irgend einen Zusatz, mit Fibrin Körper bildet, welche den Peptonen sehr nahe stehen, wenn nicht identisch sind. (C. r. **94.** 970--73. [3.*] April.)

J. Béchamp, Über das *Vorkommen von Produkten der Magen- und Pankreasverdauung mehrerer Eiweifskörper, welche den Ptomaïnen analog sind.* Kürzlich fand Vf. bei der Untersuchung eines Vergiftungsfalles mit Schweinefleisch ein Produkt, welches alle Eigenschaften der Ptomaïne besafs, ohne dafs es sich bei einer Prüfung am Frosche als Gift erwies. Hierdurch wurde er zu einer Untersuchung veranlafst, welche das Resultat ergab, dafs die sogen. Albuminosen, d. h. die Produkte der Verdauung, sowie einige normale Produkte des Organismus sich bezüglich ihrer Reaktionen und besonders ihres Verhaltens zu rotem Blutlaugensalze, den Ptomaïnen ganz gleich verhalten. Er zeigt dies durch Versuche mit dem Magensafte eines Hundes, sowie mit den Verdauungsprodukten verschiedener Eiweifskörper, auf deren Einzelheiten hiermit verwiesen sei. (C. r. **94.** 973—75. [3.*] April.)

C. Tanret, Über *Peptone und Alkaloide.* Die vorstehende Mitteilung von J. BÉCHAMP veranlafst den Vf. auf seine (**81.** 472) mitgeteilten Versuche, bei denen die Resultate zum Teil mit denen von BÉCHAMP zusammenfallen, zu verweisen. (C. r. **94.** 1059—60. [10.*] April.)

Arm. Gautier, Über die *Entdeckung der Fäulnisalkaloïde.* Die organischen Basen, welche bei der Fäulnis stickstoffhaltiger Substanzen entstehen, waren schon vor den Untersuchungen von SELMI und denen des Vf.'s bekannt. Man hat aber diese älteren Beobachtungen, die übrigens kaum bekannt waren, so wenig beachtet, dafs man jedes giftige Alkaloid, welches durch die bekannten gerichtlich-chemischen Untersuchungsmethoden extrahiert wurde, bis zum Jahre 1872 als ein in den Organismus eingeführtes Gift betrachtete. Indessen scheint es schon in jener Zeit, als man die wichtigsten organischen Alkaloïde entdeckte, SCHWANERT gelungen zu sein, aus menschlichen Leichnamen Substanzen zu gewinnen, welche durch Säuren neutralisiert werden (Trimethylamine oder zusammengesetzte Ammoniake). Im Jahre 1856 extrahierte PANUM aus in Fäulnis übergegangenem Hundefleisch eine giftige Substanz, welche er Leichengift, Sepsin, nannte. Er wies nach, dafs diese Substanz ihre Hauptwirkungen nur ihren chemischen Eigenschaften, nicht aber anderen Organismen verdanke, denn sie widerstand einer lange Zeit fortgesetzten Erhitzung auf 100° sowie den verschiedensten Reagenzien. Im Jahre 1874 kam er auf den Gegenstand zurück und zeigte, dafs dieses Leichengift aus verschiedenen toxischen, aber nicht alkaloïdartigen Körpern bestehe. (SCHMIDT's Jahrbücher 1859 und VIRCHOW's Arch. **10.** 301.) Andererseits haben BERGMANN und SCHMIEDEBERG (Med. C. Bl. 1868. 497) aus faulendem Fleisch eine krystallinische Substanz gewonnen, welche sie ebenfalls Sepsin nannten, und im Jahre darnach kündigten ZÜLZER und SONNENSCHEIN ein in einem Kadaver aufgefundenes, von dem obigen verschiedenes Gift, welches Pupillenerweiterung bewirkte, an (Berl. Klin. Wochenschr. 1869, Nr. 2). Zu gleicher Zeit beobachtete J. OSER, dafs bei der Gärung von reinem Zucker durch Bierhefe eine kleine Menge eines Alkaloïdes entstehe, welches vorher in dem Ferment nicht vorhanden war und welches der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}N_4$ entspricht. Das krystallinische Chlorhydrat desselben besitzt einen brennenden, bitteren Geschmack und oxydiert sich an der Luft (Wien. Sitzber. **56.** 489).

Alle diese Beobachtungen blieben isoliert und zweifelhaft bis zu den oben erwähnten.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Umwandlung der Eiweifskörper fand Vf. im Jahre 1872, dafs gut ausgewaschenes Blutfibrin, wenn es unter Wasser in Fäulnis übergeht, flüssig wird und viel Eiweifs, Caseïn und Buttersäure (eine bereits von WÜRTZ gemachte Beobachtung) sowie eine kleine Menge von nichtflüchtigen und flüchtigen Alkaloïden giebt. Um diese zu extrahieren, verfuhr er folgendermafsen: die gefaulte, mit Schwefel-

säure angesäuerte Masse wurde durch Erwärmen koaguliert, mit Kalkmilch übersättigt, filtriert und destilliert. Der Wasserdampf nahm kleine Mengen Ammoniak, Trimethylamin und andere organische Alkalien mit. Das Destillationsprodukt wurde genau mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, zur Trockne eingedampft und mit siedendem Alkohol wieder aufgenommen und ergab so die Chlorhydrate der betreffenden flüchtigen Basen. Diese verwandelte man in die Chloroplatinate, von denen das eine wenig löslich war und eine ölige Base lieferte, die Ähnlichkeit mit dem Nicotin besafs. Die kalkhaltige Flüssigkeit, aus welcher die flüchtigen Basen durch Destillation abgeschieden waren, wurde im Vakuum eingetrocknet, dann mit dem ursprünglichen Kalkniederschlag vermischt und nach dem Pulvern mit Alkoholäther erschöpft. Die eingedampfte Lösung hinterliefs einen Rückstand, den man mit sehr schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser aufnahm. Auf diese Weise erhielt man noch eine kleine Menge nichtflüchtiger Basen. Auf diesem Wege hat sich Vf. im Jahre 1872 bereits überzeugt, dafs durch die Fäulnis von Eiweifskörpern in der That wahre Alkaloïde, sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige entstehen. Eine Veröffentlichung dieser Arbeit erfolgte, da sie im Jahre 1873 noch nicht vollendet war, nicht; Vf. erwähnte die Resultate derselben vielmehr nur in seinem Traité de Chimie appliquée à la Physiologie **1.** 253.

Während er seine Untersuchungen noch fortsetzte, war Selmi mit Arbeiten ähnlicher Art beschäftigt. Derselbe extrahierte bei Gelegenheit einer gerichtlich-chemischen Expertise nach der Methode von Stas die Eingeweide eines menschlichen Leichnams und fand ein Alkaloid, welches mit den bis dahin bekannten nicht identifiziert werden konnte. Eine andere Untersuchung im Jahre 1871 führte ihn zu einem ähnlichen Resultate, und den 25. Jan. 1872 übergab er der Akademie von Bologna eine Abhandlung, in welcher er mitteilte, dafs der Magen von Personen, welche eines natürlichen Todes gestorben seien, Substanzen enthalte, welche sich wie gewisse Pflanzenalkaloide verhalten; endlich im Jahre 1874 berichtete er, dafs während der Fäulnis wahre giftige organische Alkaloide entstehen. Diese Beobachtung wurde gleichwohl vielfach angezweifelt, bis Selmi endlich durch eine der Akademie ebenfalls eingereichte Arbeit alle Einwürfe widerlegte und bestimmt zeigte, dafs er durch Fäulnis von reinem Albumin an der Luft ein nicht flüchtiges und ein flüchtiges Alkaloid erhalten habe. In einer Denkschrift: „Über die Entstehung der giftigen Alkaloide in den Leichnamen“, welche am 12. Dez. 1878 der Akademie von Bologna übergeben wurde, sagt Selmi, nachdem er nochmals nachgewiesen, dafs die in Rede stehenden Alkaloide aus Eiweifsstoffen gebildet seien: „In bezug auf diesen Punkt mufs ich daran erinnern, dafs Armand Gautier in seiner Chimie appliquée à la Physiologie bereits mitgeteilt hat, dafs aus Eiweifskörpern bei der Fäulnis aufser verschiedenen anderen Produkten eine kleine Menge organischer, schlecht bestimmter Alkaloide, welche in Verbindung mit Fettsäuren sind, entstehen.“ In einem Briefe, welchen er am 30. Juni 1881 im Journal d'hygiène veröffentlichte, sagt er: „Der erste Nachweis, dafs sich bei der Fäulnis des Eiweifses Alkaloide bilden, rührt von Gautier her, welcher indes, wie es scheint, auf diese Thatsache nur geringes Gewicht gelegt hat.“

Man sieht hieraus, dafs Selmi, obgleich er bereits im Jahre 1870 und 1872 die Existenz der Kadaveralkaloide erkannt hatte, doch erst im Jahre 1876 den Nachweis lieferte, dafs dieselben durch Fäulnis der Eiweifskörper entstehen, während der Vf. dies bereits, wie Selmi selbst zugiebt, schon im Jahre 1873 festgestellt hat. Später, im Jahre 1878, machte er auf dem Congrès international d'hygiène die Mitteilung, dafs diese Körper dem Conicin und Muscarin nahe stehen.

Selmi, sowie der Vf. haben beide lange Zeit angenommen, dafs diese Alkaloide aus den Eiweifskörpern nur durch den Prozefs der Fäulnis entstehen. In einer folgenden Mitteilung wird Vf. dagegen zeigen, dafs sie sich sehr oft und in grofsen Mengen im lebenden Organismus bilden und konstante und notwendige Produkte des normalen oder pathologischen Lebens der Gewebe sind. (C. r. **94.** 1119—22. [17.*] April.)

A. Gautier und **A. Etard**, *Fäulnisalkaloide.* In weiterer Verfolgung der Untersuchungen von Gautier ist es den Vffn., wie sie in einer vorläufigen Notiz mitteilen, gelungen, aus faulenden Eiweifssubstanzen hinreichende Mengen von Alkaloiden auszuziehen, um dieselben, wie sie hoffen, bald ganz genau charakterisieren zu können. Die beiden Alkaloide, welche sie bis jetzt erhalten haben, sind so stark alkalisch, dafs sie Lackmus stark bläuen, tierische Substanzen wie Kalilauge angreifen, Stärke energisch sättigen und Kohlensäure aus der Luft anziehen, um damit gut krystallisierte Carbonate zu geben. Es sind flüssige, ölige Basen mit einem giftigen und zugleich phenolartigen Geruche und einem lange anhaltenden Nachgeruche, der an Weifsdorn oder an Schinken erinnert. Die flüssige Base wurde zweimal destilliert. Sie siedet ungefähr bei 210°, ist bitter und stark kaustisch, syrupartig und farblos. Die Dichte ist 1,0296 bei 0°. Sie giebt ein Chlorhydrat in feinen, wenig veränderlichen Nadeln, welches, wenn es nicht frei von Säure ist, bald rot wird; es ist sehr löslich und stark bitter. Das Chloroplatinat ist

ebenfalls gut krystallisiert und wenig veränderlich, es läſst sich direkt aus mäſsig konzentrierten Lösungen niederschlagen, löst sich in der Wärme wieder und krystallisiert in etwas gebogenen Nadeln. Das Chloroaurat ist sehr leicht veränderlich, es scheidet leicht metallisches Gold ab. Werden die Salze dieser Base mit Eisenchlorid gemischt, so wird dieses rasch zu Chlorür reduziert.

Die andere, ebenfalls flüssige Base siedet bei einer höheren Temperatur, zersetzt sich aber in der Wärme unter Entwickelung von Ammoniak und phenolartigen Produkten.

Beide Substanzen scheinen sich übrigens in freiem Zustande rasch zu oxydieren und zu polymerisieren. Bei jeder Behandlung bleibt als Rückstand eine braune, stickstoffhaltige, in Salzsäure teilweise lösliche Masse. Sie sind noch von anderen Fäulnisprodukten basischer Natur begleitet, welche indes veränderlicher sind. Wenn man nach ihrer Abscheidung durch Magnesia, Kalk oder Baryt den Rückstand mit Chloroform oder Äther erschöpft, so bleibt nach dem Abdampfen der Lösung ein Rückstand, in welchem die Alkaloïde mit Phenolen gemischt sind. Löst man dann das Produkt in Kali und extrahiert die Basen mit Äther, so entwickelt sich alsbald ein heftiger Geruch nach Carbylaminen. Die destillierte Flüssigkeit enthält diese Pseudocyanide, welche in den reinen Alkaloiden, wie sie durch schwache Basen abgeschieden werden, nicht existieren, sondern erst durch starke Kalilauge in Freiheit gesetzt werden. Die Beobachtung veranlaſst die Vff., die Einwirkung der Carbylamine auf die Phenole und Alkaloide zu studieren. (Bull. Par. **37**. 305—7. 5. April. [24. Febr.] Paris, Soc. Chim.)

H. Blendermann, *Beiträge zur Kenntnis der Bildung und Zersetzung des Tyrosins im Organismus.* (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 234—62. 20. März. [20. Febr.])

A. Lebedeff, 1. Über die *Ernährung mit Fett;* 2. *Fettansatz im Tierkörper.* Nachdem der Vf. in der ersten Arbeit eine genaue Methode der quantitativen Analyse der Fette aufgefunden hat, ist es ihm, wie in der zweiten Arbeit berichtet wird, gelungen, zu einem ganz entscheidenden Resultate über die Fettablagerung im Tierkörper zu gelangen. Zwei Hunde wurden einen Monat hindurch vollständiger Inanition unterworfen. Sie verloren dabei durchschnittlich ca. 40 p. c. an Gewicht. Nach früheren Beobachtungen kann man mit Sicherheit annehmen, daſs sie ihr Körperfett völlig eingebüſst haben. Die Hunde wurden nunmehr zum Zweck der Fettanlagerung mit fremden Fetten und verhältnismäſsig kleinen Quantitäten von fast fettfreiem Fleische gefüttert. Als die beiden Hunde durch Mästung im Laufe von drei Wochen ihr ursprüngliches normales Gewicht wiedergewonnen hatten, wurden sie getötet. Bei der Untersuchung ergab sich folgendes: Aus den Geweben desjenigen Hundes, der mit Leinöl ernährt worden war, konnten groſse Mengen (mehr als 1 Kilo) von flüssigem, bei 0° nicht erstarrendem Fettöle erhalten werden. Dasselbe stimmte in seinem chemischen Verhalten mit Leinöl sehr nahe überein. Im Fettgewebe des zweiten Hundes, welcher mit Hammelnierentalg (Schmelzp. mehr als 50° C.) gefüttert wurde, fand sich sowohl subkutan, als in den inneren Organen, also auch im Muskelfette, eine Fettart, welche fast identisch mit Hammeltalg war. Dabei waren beide Hunde bis zum Tode ausgezeichnet gesund, auch die inneren Organe waren intakt. Somit ist ein direkter Übergang von fremdem, resp. Nahrungsfette in die Zellen der Fettgewebe des Tierkörpers positiv nachgewiesen. (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 139—54. 20. Jan. [Aug. 1881.] Straſsburg; Med. C.-Bl. **20**. 129—30. 25. Febr. Berlin.)

A. Ott, Über den *Einfluſs des Natrium- und Calciumcarbonates auf den Eiweiſsumsatz im Tierkörper.* Die Versuche ergaben ein negatives Resultat. (Med. C.-Bl. **20**. 166 bis 167. 11. März.)

M. Nencki und **N. Sieber,** Über die *Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Bruttemperatur.* Nach den Untersuchungen von Radziszewsky über die Phosphoreszenz der organischen und organisierten Körper ist diese Erscheinung ein langsamer Oxydationsprozeſs, für den als wesentliche Bedingung die alkalische Reaktion der verbrennenden Materie festgestellt wurde. Obgleich es nun Organismen giebt, wie z. B. Mycoderma vini, Mycoderma aceti und namentlich die Schimmelpilze, welche in relativ stark sauren Nährlösungen gerade sehr intensive Verbrennungen bewirken, so war es doch bei dem unleugbar günstigen Einflusse der alkalischen Reaktion für die Oxydation gewisser organischer Substanzen, sowie aus dem Grunde, daſs gerade die Gewebe höherer Tiere alkalisch reagieren, von Interesse, das Verhalten der Bestandteile der tierischen Nahrungsstoffe oder Gewebe gegen verdünnte Alkalien bei der Bruttemperatur und Sauerstoffzutritt zu untersuchen. Die Vff. haben deshalb Traubenzucker in Wasser gelöst, mit Kalihydrat versetzt und in einem lose mit Watte verstopften Kolben auf dem Wasserbade bei 35—40° stehen gelassen. Das Ergebniſs war, daſs etwa 41 p. c. des Zuckers in *Gärungsmilchsäure* umgewandelt worden war. Daneben hatte sich noch eine geringe Menge einer anderen, in Äther unlöslichen, in Alkohol löslichen Säure gebildet, deren Zusammensetzung bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnte. Die

Schnelligkeit des Verlaufes dieser Umsetzung hängt von dem relativen Verhältnisse des Zuckers zu Kali, sowie von der Verdünnung der Flüssigkeit ab. Die Entstehung der Gärungsmilchsäure aus Traubenzucker, resp. Kandiszucker, unter der Einwirkung von Alkalien, ist bereits von HOPPE-SEYLER und von SCHÜTZENBERGER nachgewiesen worden, doch nur bei hoher Temperatur (96, resp. 150—160°). Dafs diese Umwandlung auch schon bei Bruttemperatur vor sich gehen kann, ist von den Vffn. zum ersten male gezeigt worden. Kohlensäure, Alkalien und Ätzammoniak bewirken die Umsetzung nicht, wohl aber organische Ammoniumbasen, z. B. Tetramethylammoniumoxydhydrat und Neurin; Kreatinin dagegen und Guanidin sind wirkungslos. Nach den Untersuchungen RADZISZEWSKI's kann bei allen den organischen Verbindungen, welche in alkalischer Lösung phosphoreszieren, das fixe Alkali durch Neurin oder eine Ammoniumbase ersetzt werden. Bezüglich der Phosphoreszenz haben die Vff. gefunden, dafs auch das Guanidin sich ähnlich wie die fixen Alkalien verhält. Lophin leuchtet in alkoholischer Guanidinlösung genau so, wie in alkoholischen Kalilösungen. Dagegen in gesättigten alkoholischen Kreatininlösungen leuchtet Lophin, auch beim Erwärmen, gar nicht. Es können demnach organische Basen, wie das Guanidin, günstig für die Oxydation sein, ohne in ihrer sonstigen Wirksamkeit den fixen Alkalien gleich zu sein.

Verschieden vom Traubenzucker gegen Alkalien bei der Bruttemperatur ist das Verhalten der Zuckerarten von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Im allgemeinen sind sie widerstandsfähiger. Während aber Milchzucker und Maltose durch Alkalien stark gebräunt und unter Bildung von Milchsäure zersetzt werden, wird Rohrzucker gar nicht verändert. Ebenso wenig Galactose, Mannit und Inosit. Ebenso verhalten sich auch Glycerin, Stearinsäure, Ölsäure, Weinsäure und Milchsäure unverändert.

Proteïnsubstanzen (Caseïn, Gelatine) erleiden durch verdünnte Alkalien — 0,5 bis 1 prozentige Lösungen — keine weitgehende Zersetzung. Erst nach tagelanger Digestion bei 40° oder bei Anwendung der 3—4 fachen Menge von Alkali findet schwache NH_3-Entwickelung statt und die Eiweifsstoffe gehen in peptonartige Materien über. Bildung von Leucin, Glykokoll und Tyrosin findet dabei nicht statt.

Harnsäure wird durch verdünnte Alkalien bei der Bruttemperatur rasch zersetzt. Es entsteht zunächst Uroxansäure und bei längerer Digestion die Spaltungsprodukte der letzteren: Kohlensäure, Harnstoff und Glyoxalharnstoff. Schliefslich wird nur kohlensaures und oxalsaures Ammon erhalten. Die Bildung der Uroxansäure aus Harnsäure beruht auf gleichzeitiger Hydratation und Oxydation:

$$C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6.$$

(Journ. prakt. Chem. **24**. 498—506. Dez. [Sept.] 1881. Bern.)

Kleine Mitteilungen.

Nachweisung geringer Mengen von Jodoform und jodoformbildenden Substanzen. Beim Erhitzen einer alkalischen Resorcinlösung mit selbst minimalen Mengen von Jodoform tritt eine deutliche Rotfärbung ein, die durch Säurezusatz wieder verschwindet.

Diese Reaktion läfst sich leicht verwerten zur Nachweisung geringer Mengen von jodoformbildenden Substanzen, wie Äthylalkohol u. dergl. Bekanntlich werden solche Substanzen in der Weise erkannt, dafs man die zu untersuchende Flüssigkeit etwas erwärmt, hierauf mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium oder in kohlensaurem Kalium versetzt und dann Natronlauge tropfenweise zufügt, bis die braungelbe Farbe eben im Begriffe ist zu verschwinden. Beim Schütteln und längeren Stehen scheidet sich das Jodoform als hellgelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskope in Form regelmäfsiger sechseckiger Tafeln oder rundzackiger Blätter erscheint.

Da einerseits geringe Mengen von Jodoform besonders in alkoholischen Flüssigkeiten gelöst bleiben und andererseits die mikroskopische Untersuchung des Niederschlages umständlich ist, so empfiehlt es sich, die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene jodoformhaltige Flüssigkeit mit einem weiteren Zusatze von Alkali und etwas Resorcin schwach zu erwärmen. Hierbei tritt die oben erwähnte charakteristische Rotfärbung der Flüssigkeit ein. (Pharmaceut. Centralh. **23**. 15. 12. Jan.)

Produkte der Bergwerke und Salinen des preufsischen Staates in den Jahren 1879 bis 1880.

Mineral	Produktion				Wert	
	1879		1880		1879	1880
	Tonnen	kg	Tonnen	kg	Mark	Mark
I. Bergwerksproduktion.						
1. Mineralkohlen u. Bitumen.						
a. Steinkohlen . .	37 674 648	—	42 172 944	—	174 892 805	210 617 066
b. Braunkohlen . .	9 278 353	—	9 874 888	—	28 795 406	30 165 766
c. Graphit . . .	—	—	—	—	—	—
d. Asphalt . . .	26 000	—	29 000	—	560 000	290 000
e. Erdöl . . .	46	500	256	—	13 050	51 200
Summe 1	46 979 047	500	52 077 088	—	203 961 261	241 124 032
2. Mineralsalze.						
a. Steinsalz . . .	142 857	—	165 075	—	851 568	962 274
b. Kainit . . .	41 180	700	118 219	—	547 832	1 442 948
c. Andere Kalisalze .	306 995	—	282 254	—	2 572 345	2 631 460
d. Bittersalz . . .	5	—	1 251	—	30	8 635
e. Borazit . . .	70	—	80	100	26 248	39 832
Summe 2	491 107	700	566 879	100	3 998 023	5 085 149
3. Erze.						
a. Eisenerze . . .	3 153 091	—	3 679 319	531	19 954 423	25 131 726
b. Zinkerze . . .	589 255	—	631 826	528	8 042 276	11 908 953
c. Bleierze . . .	136 621	—	142 873	538	17 456 106	18 165 888
d. Kupfererze . .	391 553	—	473 294	957	9 737 342	11 726 485
e. Silber- und Golderze .	2	250	3	—	36 135	48 111
f. Zinnerze . . .	—	—	—	—	—	—
g. Quecksilbererze . .	14	250	29	140	405	699
h. Kobalterze. . .	49	200	47	578	12 295	11 895
i. Nickelerze. . .	143	100	157	809	11 352	14 913
k. Antimonerze . .	29	950	51	875	3 688	6 211
l. Arsenikerze . .	616	100	695	—	61 610	41 434
m. Manganerze . .	5 005	500	9 753	101	156 940	336 098
n. Wismuterze . .	—	—	—	—	—	—
o. Uranerze . . .	—	—	—	—	—	—
p. Wolframerze . .	—	—	—	—	—	—
q. Schwefelkies . .	100 427	—	112 238	359	1 094 180	1 163 522
r. Sonstige Vitriol- und Alaunerze . .	15 059	—	18 253	530	23 910	22 929
Summe 3	4 392 866	350	5 068 543	946	56 590 662	68 579 164
Summe I.	51 864 021	550	57 712 510	046	264 549 946	314 788 345
II. Gewinnung von Salzen aus wässeriger Lösung.						
1. Kochsalz (Chlornatrium)	230 731	—	244 998	522	5 504 928	5 966 845

(B.- und Hüttenm.-Ztg. **40.** 452—53. 25. Nov. 1881.)

Über Phosphorsäurebestimmung. Bericht über die Verhandlungen der Versammlung von Versuchsstations-Mitgliedern in München am 17. Sept. 1881, von Ernst Wein, Schriftführer Von der im vorig. Jahre zu Danzig ernannten Phosphorsäurekommission waren zwei Referenten bestimmt worden, nämlich Märcker in Halle für die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure und M. Fleischer in Bremen für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphor-

säure. An Stelle des erkrankten Prof. MÄRCKER trat PAUL WAGNER mit seinem Referate über Vorschläge zur einheitlichen Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure ein, an welche sich eine ausgedehnte Debatte knüpfte. Daran schloſs sich das schon erwähnte Referat von FLEISCHER. (Landw. Versuchsstat. **27.** 275—310.)

Weingeistmischprobe der ätherischen Öle, von H. HAGER. Die Prüfung der ätherischen Öle auf Identität und Verfälschung nach dem Maſse der Löslichkeit in Weingeist von verschiedenem Äthylalkoholgehalte hat DRAGENDORFF eingehend bearbeitet (Jahresber. über die Fortschritte der Pharmakognosie etc. 1876. 11. Jahrg. 1877. S. 435 u. folg.), ohne jedoch das Verfahren der Prüfung zu ordnen und methodisch zu gestalten, was Vf. wie folgt, versucht.

Ein Volum ätherisches Öl wird bei 16—18°C. mit 2 Vol. absolutem Weingeiste von 0,799 spez. Gewicht gemischt und wenn eine klare Mischung erfolgt ist, verdünnter Weingeist von 0,889 spez. Gewicht (oder mit einem Gehalte von 70,9 Volumproz. wasserfreien Weingeistes) in kleinen Portionen oder tropfenweise unter Agitation hinzugemischt, bis die Mischung nach Verlauf einer Minute so weit trübe geworden ist, daſs sie, agitiert, mäſsig trübe, also nicht vollständig milchig trübe erscheint. In vielen Fällen genügt weiterer Zusatz eines Tropfens verdünnten Weingeistes, die durchscheinende Mischung milchig weiſs zu machen. Ist die Trübung bei 16 bis 18°C. von flockigen Ausscheidungen begleitet, so liegt bei Anisöl, Rosenöl und anderen ähnlichen Ölen auch eine Verfälschung mit Cetaceum oder Paraffin, Ozokerit, Naphtalin etc. vor. Wäre die Mischung trübe, aber noch durchscheinend, so wird von dem verdünnten Weingeiste noch hinzugetropft, bis die Mischung höchstens nur sehr schwach oder kaum durchscheinend ist. Der verdünnte Weingeist wird bei 15°C. durch Mischung von 112 ccm 90 prozent. Weingeist mit 30 ccm Wasser hergestellt. Der offin. verdünnte Weingeist darf hier nicht in Anwendung kommen.

Diese Weingeistprobe läſst eine Verfälschung in den meisten Fällen erkennen, wenn auch nicht immer die Art der Verfälschung. Diese letztere muſs durch andere Proben bestimmt werden, z. B. durch Destillation aus dem Wasserbade, durch die Jodreaktion, Tanninreaktion. Der folgenden Tabelle liegen Proben mit zwei und drei Sorten Öl zur Basis, dennoch wird sie hier und da einer Rektifikation bedürftig sein, was zu beachten ist, um vollgültige Resultate zu gewinnen.

Es stellt sich in der Weingeistprobe heraus, daſs die meisten Terpene und Oleum Copaivae balsami, mit einem doppelten Volum absoluten Weingeist gemischt, sehr geringen Zusatz von verdünntem Weingeiste bis zu einer starken oder das Durchscheinen aufhebenden Trübung erfordern, daſs ferner Terpentinöl, Koniferenöle, Wacholderbeeröl, Eucalyptusöl schon mit 1 bis 2 Vol. absolutem Weingeiste stark trübe bis milchig weiſse Mischungen liefern. Da alle diese Öle Wacholderbeeröl ausgenommen) zum Verfälschen der ätherischen Öle dienen, so stören sie die Auflöslichkeit der anderen Öle, wenn diese damit gefälscht sind. Auch wird in den meisten Fällen mit der vorliegenden Probe eine Beimischung fetten Öles (zum Teil nur Ricinusöl ausgenommen) erkannt.

Benzol, Weingeist, Chloroform vermehren die Löslichkeit in verdünntem Weingeiste, Terpene, Schwefelkohlenstoff, Copaivaöl mindern dieselbe. Wenn z. B. Bergamottöl einen Zusatz von 5 Volumen verdünnten Weingeistes zu der Lösung in 2 Vol. absolutem Weingeiste zuläſst, so liegt jedenfalls eine Verfälschung mit Benzol oder Weingeist vor. Wenn Senföl einen Zusatz von nur 5—6 Vol. verdünnten Weingeist zuläſst, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Schwefelkohlenstoff vor. Wenn Oleum Juniperi baccarum mit 2 Vol. absolutem Weingeiste eine trübe oder eine klare Mischung giebt, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Oleum Juniperi ligni oder Benzol oder sonst einem Terpene vor. Wenn Oleum Sapinae mit 2 Vol. absoluten Weingeist eine etwas trübe Mischung giebt, so kann eine Verfälschung mit Terpentinöl vorliegen. wenn diese Mischung aber klar ist und bis zur fast undurchsichtigen Trübung 2 bis 3 Volume verdünnten Weingeist erfordert, so liegt eine Verfälschung wahrscheinlich mit Benzol, Weingeist etc. vor.

Wo in der Tabelle x Volume angegeben sind, ist das betreffende Öl gewöhnlich auch in jenem verdünnten Weingeiste löslich. Wenn die Mischung mit 2 Vol. absolutem Weingeiste trübe oder milchig ist, so ist dies einfach durch trübe oder milchigtrübe angegeben und auch wohl das Maſs des absoluten Weingeistes notiert.

Eine Mischung aus 1 Volum äther. Öle und 2 Vol. absol. Weingeiste von 0,799 spez. Gew.	erfordert bis zur Trübung: Volume verdünnt. Weingeist von 0,886 spez. Gew.
Benzolum (in 9 Vol. verd. Weingeist löslich)	10,0— x
Carboneum sulfuratum (1,272)	0,8— 0,9
Chloroformium (1,495)	10— x
Nitrobenzin (Essence de Mirbane, 1,185)	10— x
Ol. Absinthii (0,965)	3,5— 5,0
„ Absinthii Americ. (0,960)	8,0—10,0
„ Amygdalar. amar. (1,055)	10,0— x
„ Anethi (0,880)	3,5— 5,0
„ Angelicae rad. (0,898)	0,5— 0,7
„ Angelicae sem. (milchigtrübe)	— —
„ animale foetid. dest. (auf Zusatz von 0,6 Vol. verd. Weing. scheiden Öltropfen ab)	0,4— 0,6
Ol. Anisi stellati (0,979)	1,2— 1,4
„ Anisi stellati recens (0,976)	0,8— 1,0
„ Anisi vulg. (0,990, sehr altes)	10,0— x
„ Anisi vulg. Russici (0,981)	1,3— 1,5
„ Arnicae	
„ Aurantii cort. amar. (0,876)	0,35— 0,5
„ Aurantii (Hänsel's Patentöl)	9,0—10,0
„ Aurantii dulcis (0,850)	0,3— 0,5
„ Aurantii florum (0,870)	2,5— 3,3
„ Bergamottae (0,875)	1,0— 1,3
„ Cajaputi viride (0,904)	8,0—10,0
„ Cajaputi (0,920)	3,0— 4,0
„ Cajaputi (altes Öl)	5,0— 8,0
„ Calami (0,940 und 0,920)	0,9— 1,1
„ Cardamomi (0,980)	1,5— 2,0
„ Carvi (0,945)	3,0— 5,0
„ Carvi (altes Öl, 0,955) (nicht lösl. in 2—3 Vol. verdünntem Weingeiste)	8,0—10,0
„ Carvi rectificat. (0,903)	1,8— 2,0
„ Caryophyllorum (1,060) (löslich in 2 Vol. verd. Weing.)	10,0— x
„ Caryophylli stipit. (1,050 in 2 Vol. verdünntem Weingeiste löslich)	
„ Cascarillae (0,890)	1,0— 1,2
„ Chaberti (0,912)	1,0— 1,2
„ Chamomill. Roman. (beim Zumischen von verd. Weing. nur mäßige wolk. Trüb.)	2,5— 5,0
„ Cinae (0,920)	10,0— x
„ Cinnamomi (1,030)	— —
„ Cinnamomi Ceylanic. (1,030 ist in verd. Weing. lösl.)	15,0— x
„ Cinnamomi Cassiae (1,030)	2,0— 2,5
„ Citri corticis (0,870)	0,2— 0,4
„ Citri (Hänsel's Patentöl)	4,0— 4,2
„ Citri (Terpen, erstes Destill. v. 0,846 spez. Gew.)	0,3— 0,4
Ol. Citronellae (Lemongrasöl, 0,888)	6,0—10,0
„ Copaivae (0,920)	0,3—0,35
„ Coriandri (0,880)	5,0—10,0
„ Cubebarum (0,945, trübe Mischung)	— —
„ Cubebarum (0,920)	0,05— 0,1
„ Cumini (0,930)	3,0— 3,5
„ Dracunculi (0,970)	1,8— 2,0
„ Eucalypti (0,900, milchig trübe)	— —
„ Foeniculi (0,990)	0,8— 1,1
„ Foeniculi (sehr altes Öl)	1,3— 1,5
„ Gaultheriae (Wintergreenöl, 1,158)	7,0—10,0
„ Hyssopi (1,002)	0,4— 0,6
„ Hyssopi (0,908)	1,8— 2,0
„ Juniperi bacc. (0,850 mit 0,5—2 Vol. absol. Weing. milchigtrübe)	— —
Ol. Juniperi empyreumat. 1,005)	0,05—0,15
„ Juniperi ligni (0,860)	0,5—0,75
„ Kikekunemalo	0,4— 0,6
„ Lavandulae (0,890)	2,0— 2,5
„ Lavandulae (alte Sorte 00, 0,888)	10,0— x
„ Lavandulae (zweite Sorte 0,883)	8,0—10,0
„ Limettae (0,90)	0,15— 0,3
„ Linaloës (Elaphrii 0,865)	10,0— x
„ Macidis (0,895)	0,6— 0,9
„ Majoranae (0,901)	1,5— 2,5
„ Melissae Germanic. (0,878)	3,0— 3,3
„ Menthae crispae (0,940)	0,8— 1,1
„ Menthae piperitae (0,915)	1,2— 1,9
„ Menthae piperitae (sehr altes Öl, 0,925)	5,0— 6,5
„ Nigellae	0,2— 0,4
„ Origani Cretici (0,885) (mit 1 Vol. abs. Weing. milchigtr.)	— —
Ol. Palmae roseae	1,2— 1,5
„ Patchuli (0,980)	0,4— 0,5
„ Pelargonii rosei	1,6— 2,0
„ Petrae Italic. (0,784)	0,05—0,15
„ Petroselini (0,950)	1,0— 1,3
„ Pini (mit 1—2 Vol. absol. Weingeist (milchigtrübe, 0,910)	— —
Ol. Pini silvestris foliorum (?)	2,6— 2,8
„ Rorismarini Gallic. (0,894)	2,5— 2,8
„ „ Italicum (0,904)	4,0— 5,0
„ Rosae (0,860)	0,4— 1,2
„ Rutae (0,890)	4,0— 5,0
„ Sabinae (0,898)	0,5— 0,7
„ Salviae (0,920)	1,5— 1,8

Eine Mischung aus 1 Volum äther. Öle und 2 Vol. absol. Weingeiste von 0,799 spez. Gew.	erfordert bis zur Trübung: Volume verdünnt. Weingeist von 0,886 spez. Gew.	Eine Mischung aus 1 Volum äther. Öle und 2 Vol. absol. Weingeiste von 0,799 spez. Gew.	erfordert bis zur Trübung: Volume verdünnt. Weingeist von 0,886 spez. Gew.
Ol. Santali ligni (ostind. 0,980)	4,0— 5,0	Ol. Terebinth. crud., rectificat. (0,890) (milchigtrübe) .	— —
„ Sassafras (1,060) . . .	1,7— 1,8	„ Thymi (0,895) . . .	1,0— 1,4
„ Sassafras (sehr alt, 1,080)	3,5— 4,0	„ Unonae odorat. (1,009, Ylang-Ylang) . . .	0,7— 0,9
„ Saturejae.	2,5— 3,0	„ Valerianae (0,970) . .	3,5— 4,5
„ Saturejae (sehr alt) . .	6,0— 6,5	„ Verbenae (0,895 u. 0,863) (milchigtrübe)	. — —
„ Serpylli (0,905) . . .	0,5—0,75	„ Vetiveriae (Anatherie muricati, 0,923)	0,9— 1,1
„ Sinapis aeth. . . . . (in 4 Vol. verd. Weing. lösl. 1,012)	10,0— x	„ Vincae pervincae . . .	7,0—10,0
„ Spicae (0,908) . . .	10,0— x		
„ Succini rectificat. (0,858) .	0,3— 0,5		
„ Tanaceti (0,920) . . .	2,0— 2,5		

(Pharm. Centralh. **23.** 11—13. 12. Jan.)

Ueber Vaseline. Die Fabrikation der Vaseline beruht im wesentlichen darauf, die Rohmaterialien, welche entweder aus natürlichem Bergteer oder aus den Rückständen von der Petroleumgewinnung bestehen, von allerlei anhängenden Verunreinigungen und leicht zersetzbaren Stoffen zu befreien und dieselben gleichzeitig möglichst zu entfärben. Als Rohmaterialien dienen besonders Bergteer aus dem Elsaſs und Galizien und die amerikanischen Petroleumrückstände, dieselben sind von halbflüssiger bis salbenartiger Konsistenz, und je nach ihrer Beschaffenheit fällt auch die resultierende Vaseline mehr oder weniger konsistent aus.

Die Reinigung und Entfärbung des Rohmaterials wird erreicht durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali und nachheriges Digerieren mit Knochenkohle oder auch nur durch letzteres. Wir geben in nachstehendem zwei Beschreibungen, welche von den betreffenden deutschen Fabriken selbst geliefert sind. Die erste ist eingereicht bei dem Gesuch um die Genehmigung der erforderlichen Anlage, die zweite ist uns von dem Fabrikanten Herrn L. Meyer in St. Johann freundlichst zur Verfügung gestellt.

Erste Beschreibung. 1. Das Öl wird mittels Dampf auf ca. 30° C. erwärmt, bei dieser Temperatur mit 10 p. c. englischer Schwefelsäure von 60° nach B. versetzt, eine halbe Stunde gerührt, und sonach zur Klärung von den durch die Säure erzeugten Kohlenpartikeln der Ruhe überlassen. 2. Das klargewordene Öl wird zum Zweck der vollständigen Neutralisation der darin noch etwa schwebenden Säureteilchen mit im Wasser gelöstem doppeltchromsauren Kali gewaschen. 3. Der Bodensatz (Säurerückstand) wird mit Kalkmehl vermischt, neutralisiert und sofort an Düngerfabriken abgegeben. 4. Das klare Öl von der zweiten Prozedur wird nach dem Waschen mittels Dampf auf 80° C. erwärmt, mit 10 p. c. gekörntem Spodium verrührt und nun behufs Trennung des fertigen Öls von angewandtem Spodium ruhig abstehen gelassen. 5. Nachdem das Spodium zu Boden gefallen, wird der darüber stehende flüssige Teil durch mit Dampf erwärmte Filter geklärt. 6. Der am Boden restliche Spodiumbrei wird mit einer hydraulischen Presse behandelt, das hierbei gewonnene Öl filtriert, die Preſsresidien bei der nächsten Charge wieder verwendet und der entstandene Verlust an Spodium durch frisches ersetzt.

Zweite Beschreibung. Die Rückstände, resp. der vaselinehaltige natürliche Bergteer werden flüssig gemacht, und diese Flüssigkeit passiert, nachdem sich alle nicht löslichen Stoffe ausgeschieden haben, eine Reihe von Kohlenfiltern, wie solche in Zuckerfabriken, resp. Raffinerien angewandt werden. Nachdem 12 bis 15 Filtriercylinder passiert sind, hat die ursprünglich schwarzbraune Flüssigkeit eine weingelbe Farbe angenommen, wasserhell wird sie erst, nachdem sie die doppelte Anzahl Filter durchlaufen hat. Diese wasserhelle Flüssigkeit, die mit der Abnahme der Farbe immer spezifisch leichter wurde, jetzt aber nicht mehr leichter wird, und wenn das Filtrieren noch so oft wiederholt würde, und nunmehr von bituminösen Stoffen keine Spur mehr enthält, wird in den Duplikator gebracht, überhitzter Wasserdampf direkt anströmen gelassen und die Temperatur bis 250° C. gesteigert. Aus dem Kessel entnommene Proben zeigen, daſs, nachdem diese Temperatur einige Stunden erhalten wurde, keinerlei Änderungen mehr eintreten. Der Dampf wird jetzt abgestellt und die fertige Vaseline (etwa 25 bis 30 p. c. des Rohstoffs), nachdem es durch Seidenpapier filtriert ist, in die Versandtgefäſse gefüllt. Das Schlimmste bei dieser Methode ist der Umstand, daſs die Tierkohle ungemein schnell erschöpft ist und nur einen kleinen Prozentsatz ihres eigenen Gewichts Vaseline zu entfärben vermag. Es sind deshalb

umfangreiche Einrichtungen zur Extraktion der in der Kohle hängen bleibenden Lösung, sowie zum Regenerieren der Kohle (mittels überhitztem Dampf von 400 bis 500° C.) erforderlich. Aus diesem Grunde wenden die meisten Fabriken zur Einleitung der Reinigung Schwefelsäure an, mit welcher eine biergelbe Farbe erreicht wird, wonach zur völligen Bleichung nur etwa ein Drittel der Kohle erforderlich ist. Der Umstand, daſs sich die letzten Spuren angewandter Chemikalien, ebenso wie bei Fetten, Glycerin etc., fast nicht mehr entfernen lassen, veranlaſst mich jedoch, ausschlieſslich Tierkohle anzuwenden.

Die Eigenschaften des aus der letztgenannten Fabrik stammenden Präparates sind folgende: Die Konsistenz ist wie die aller bisher geprüften deutschen Vaselinesorten etwas schlüpfrig, nicht „zähe weich“ wie die der amerikanischen. Die Vaseline erweist sich als völlig geruchlos, nicht nur beim Verreiben auf der Hand, sondern auch beim Schmelzen auf Wasser. Sie zeichnet sich hierdurch vor allen anderen bekannten Vaselinearten aus, da diese beim Schmelzen auf Wasser sämtlich einen ganz schwachen an Petroleum erinnernden Geruch entwickeln. Sie ist vollkommen geschmacklos. Die Vaseline liefert beim Schmelzen eine völlig klare und farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer homogenen, nicht krystallinischen Masse wird. Kalter Alkohol von 98 p. c. löst beim Schütteln 2,2 p. c. der Vaseline. Der Verdunstungsrückstand aus der alkoholischen Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Er ist unverseifbar, also weder ein Fett, noch ein Harz. Heiſser Alkohol löst vollständig und giebt eine klare Lösung. Beim Erkalten scheidet sich die Vaseline flockig aus. Ähnlich verhält sich dieselbe gegen Benzol und Äther, in letzterem ist sie auch in der Wärme nicht vollkommen klar löslich. Alle diese Lösungen reagieren nicht sauer, auch destilliertes Wasser, mit welchem die Vaseline längere Zeit gekocht wurde, zeigte keine saure Reaktion. Gegen Kalilauge verhält sich die Vaseline vollkommen indifferent. Wird die Kalilauge nach längerem Kochen von der Vaseline abgegossen und angesäuert, so bleibt sie vollkommen klar, es tritt selbst kein Opalisieren, noch weniger eine Abscheidung von Flocken ein. Schwefelsäure von 1,60 spez. Gew. und Salpetersäure von 1,185 spez. Gew. verändern beim Kochen die Vaseline nicht. Rauchende Salpetersäure färbt gelbrot, Schwefelsäure von 1,82 spez. Gew. schwärzlichgrau. Die Säure selbst wird dabei gelbbräunlich. In der Platinschale erhitzt, verbrennt die Vaseline vollständig und hinterläſst keinen Rückstand. Das spezifische Gewicht beträgt 0,848. 5 g derselben absorbieren beim mehrstündigen Erhitzen mit Sauerstoff in zugeschmolzenem Glasrohr nach zwei Versuchen zwischen 4,0 und 5,0 ccm Sauerstoff. Die Vaseline wird dabei kaum merklich sauer riechend, die ätherische Lösung derselben reagiert auf blaues Lackmuspapier nur spurweise. (Pharm. C.-H. **22**. 467—469. 20. Okt.)

Lösliches Alizarinblau. Das Alizarinblau, welches bis jetzt nur in unlöslichem Zustande bekannt war, wird jetzt von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in wasserlöslichem Zustande in den Handel gebracht, unter dem Namen Alizarinblau S. Dies Produkt wird erhalten, wenn man Alizarinblau en pâte mit einer 25—30° B. starken Lösung von Natriumdisulfit 6 bis 10 Tage stehen läſst und filtriert. Aus dem Filtrate wird die lösliche Disulfitverbindung durch Eindampfen oder Fällen mit Kochsalz erhalten. Sie bildet ein bräunliches Pulver, welches in Wasser mit braunroter Farbe löslich ist. Aus der Lösung wird durch konzentrierte Säuren oder Alkalien unlösliches Alizarinblau gefällt, dagegen bewirken Weinsäure, Essigsäure und die Acetate des Calciums, Magnesiums und Chrom keine Zersetzung. In gleicher Weise wird auch das Ceruleïn in löslicher Form erhalten. Beide Farben sind bisher nur zum Drucken verwendbar. Indes kann das Alizarinblau mit dem Indigo wegen seines hohen Preises einstweilen nicht konkurrieren. (C.-Bl. für Textilind. **12**. 1687.)

Inhalt: Béchamp, Magenmikrozymen und ihre verdauende Wirkung 305. — Béchamp, A., Mikrozymen der Magendrüsen 308; Magenmikrozymen und Pepsin 311. — Béchamp, J., Vork. von Produkten der Magen- und Pankreasverdauung 312. — Bergwerks- und Salinenprodukte Preuſsens 316. — Blendermann, H., Bildung und Zersetzung des Tyrosins im Organismus 314. — Duclaux, Magenverdauung 306; Pankreasverdauung 307; Verdauung der Fette und Cellulose 307. — Duclaux, E., Darmverdauung 310. Faye, Emulsion der Fette und Cellulose 308. — Gautier. A., Fermente der Magenverdauung 305; Entdeckung der Fäulnisalkaloide 312. — Gautier, A., und A. Etard, Fäulnisalkaloide 313. — Hager, H., Weingeistmischprobe der ätherischen Öle 317. — Jodoform, Nachweis 315. — Lebedeff, A., Ernährung mit Fett 314. — Lösliches Alizarinblau 320. — Nencki, M., und N. Sieber, Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien 314. — Ott, A., Einfluſs des Natrium- und Calciumcarbonates auf den Eiweiſsumsatz im Tierkörper 314. — Phosphorsäurebestimmung 316. — Tanret, C., Peptone und Alkaloide 312. — Vaseline 320.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 21. **Chemisches Central-Blatt.** 24. Mai 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Sarrau, Über die *Zusammendrückbarkeit der Gase.* Die Untersuchungen beziehen sich auf die Verifikation der CLAUSIUS'schen Formel und erstrecken sich auf Äthylen und Wasserstoff. (C. r. **94.** 845—47. [27.] März.)

Berthelot und **Ogier**, Über die *spezifische Wärme der Untersalpetersäure.* Die Vff. haben begonnen, die spezifische Wärme derjenigen Gase und Dämpfe zu bestimmen, deren Dichte beträchtlich mit der Temperatur variiert, d. h. welche dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetze nicht folgen: Untersalpetersäure, Essigsäure und analoge Körper, sowie die halogenen Körper. Die Untersuchung ist sehr langwierig und die Ausführung der Experimente aufserordentlich diffizil. Vf. teilt deshalb für die Untersalpetersäure die erhaltenen Resultate mit.

Es wurde diejenige Wärmemenge bestimmt, welche das Gas zwischen 200 und 26°, und zwischen 100 und 26° abgiebt. Hieraus berechnet sich für die mittlere spezifische molekulare Wärme (d. h. bezogen auf ein Gewicht von 46 g) zwischen 100 und 200° eine Zahl (+17,4), welche höher ist, als die Summe der spezifischen Wärmen des Stickstoffes und des Wasserstoffes, die an der Bildung der Verbindung teilnehmen und ebenso auch höher als die der Gase, welche unter dem gleichen Verhältnisse der Kondensation 3 : 2 gebildet werden (Kohlensäure, Stickoxydul etc.). Bekanntlich ist dasselbe für die Chloride des Phosphors, Arsens, Siliciums etc. beobachtet worden, aber hier zeigt sich folgende Abweichung. Zwischen 100 und 26° ist die spezifische Wärme der Untersalpetersäure bedeutend gröfser als zwischen 200 und 100°, während bei allen bis jetzt studierten Gasen das Gegenteil stattfindet. Dieses Resultat erklärt sich, weil es die Transformationswärme einschliefst, welche der molekularen Arbeit entspricht, durch die das Untersalpetersäuregas von seiner theoretischen Dichte entsprechend der Formel NO_4 = 4 Vol. bis zu der doppelten Dichte gebracht wird. Mit anderen Worten: die Wärme, welche durch dieses Gas zwischen 100 und 26° entwickelt wird, repräsentiert die Summe zweier Effekte: der eine derselben entspricht der Wärme, welche das Gas verlieren würde, wenn es seinen molekularen Zustand nicht veränderte und welche sich nach den Messungen der spezifischen Wärme zwischen 100 und 200° berechnen läfst; der andere Effekt entspricht der Zustandsänderung, nämlich +3,980 cal, eine Zahl, welche fast gleich der Verdampfungswärme ist (+4,3 cal bei 760 mm). Eine andere zwischen 51 und 26° ausgeführte Messung zeigte übrigens, dafs es sich hierbei nicht um eine in der Nähe des Siedepunktes rasch vor sich gehende, sondern um eine progressive Umwandlung handelt, welche zwischen einem ziemlich ausgedehnten Temperaturintervall stattfindet. (C. r. **94.** 916—17. [3.*] April.)

D. Tommasi, *Elektrolyse des destillierten Wassers.* Mehrere Physiker nehmen an, dafs das Wasser kein Elektrolyt ist, sondern dafs nur diejenige Substanz, welche man, um es leitungsfähig zu machen, hinzusetzt, zersetzt werde. Folgende Versuche zeigen, dafs auch das reine Wasser zersetzt werden kann, und zwar selbst durch den Strom einer sehr schwachen Säule, vorausgesetzt, dafs die Wärmemenge, welche diese Säule liefert,

mindestens der bei der Zersetzung des Wassers in seine Elemente absorbierten Wärmemenge gleich ist, nämlich etwa 69 cal. Eine U-Röhre wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und in jeden Schenkel eine Platinelektrode getaucht, welche man durch zwei DANIELL'sche Elemente verbandt. Die Elektroden standen etwa 10 mm voneinander ab. Es war selbst nach längerer Zeit keine sichtbare Wirkung wahrzunehmen. Gleichwohl ist die durch die Säule gelieferte Wärmemenge zur Zersetzung des Wassers hinreichend, denn $98 > 69$. Wenn demnach in diesem Falle das Wasser keine Zersetzung erleidet, so kann dies nur von dem Widerstand herrühren, welchen es dem Durchgang des Stromes entgegensetzt. Ersetzt man die positive Elektrode durch einen Silberdraht, so beobachtet man zwar nach längerer Zeit (18 Stunden) auch noch keine wahrnehmbare Wirkung, allein wenn man den Silberdraht herausnimmt und einen Tropfen reine Salzsäure in das U-Rohr giefst, so erscheint eine deutlich weifse Trübung von Chlorsilber. Die Salzsäure hat das in Wasser gelöste Silberoxyd in Chlorsilber umgewandelt. Da nun das Silber für sich das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzen kann, so mufs das Wasser durch den Strom zersetzt worden sein, der Strom mufs also das Wasser passiert haben. Die Elektroden standen bei diesen Versuchen ungefähr 70 mm voneinander ab. Man kann also, wenn die positive Elektrode von Silber ist, mit zwei DANIELL'schen Elementen den Widerstand einer Wasserschicht von dieser Dicke überwinden. Mit drei DANIELL'schen Elementen ist die Wirkung viel deutlicher: schon nach 5 Minuten erhält man mit Salzsäure einen Niederschlag; nach 10 Stunden ist fast der ganze untere Teil der U-Röhre mit einer Schicht Silberoxyd bedeckt, welche durch eine sekundäre Wirkung zum Teil reduziert ist. Selbstverständlich ist mit sechs BUNSEN'schen Elementen die Wirkung noch intensiver.

Wenn man Gold als positive Elektrode anwendet, so findet eine Oxydation desselben in reinem destillierten Wasser nicht statt, selbst unter Anwendung von acht BUNSEN'schen Elementen.

Man könnte gegen die Deutung der obigen Beobachtung einwenden, dafs das Wasser erst durch das aufgelöste Silberoxyd (1 Teil Silberoxyd löst sich in 3000 Teilen Wasser) fähig gemacht werde, den Strom passieren zu lassen, allein dieser Einwand kann nicht gelten, weil sich hierdurch nicht die Anfangswirkung erklärt, da sich ja das Silber ohne Strom im Wasser gar nicht auflöst. Dies wird durch einen Versuch mit Kupfer bestätigt. Taucht man in die beiden Schenkel des U-Rohres einen Platindraht und einen Kupferdraht, letzteren mit dem negativen Pole verbunden, und leitet einen Strom von drei DANIELL'schen Elementen durch, so findet man, wenn die Entfernung der beiden Drähte etwa 40 mm beträgt, nach 18 Stunden im unteren Teile der Röhre eine ungefähr 20 mm lange Schicht reduziertes Kupfer an der Glaswand haften. Da das Kupferoxyd und seine Hydrate vollkommen unlöslich sind, so bleibt zur Erklärung dieses Resultates nichts anderes übrig als die Annahme, dafs das als positive Elektrode dienende Kupfer „bestrebt sei", den Widerstand des Wassers zu vermindern und infolge dessen dasselbe für die Elektrolyse geeigneter zu machen. (C. r. **94**. 948—951. [3.*] April.)

D. Tommasi, Über die *Elektrolyse.* In dieser Arbeit versucht Vf. die folgenden Gesetze zu beweisen. Wenn ein VOLTA'scher Strom durch mehrere Elektrolyte geleitet wird, so ist es zur Zersetzung derselben notwendig, dafs die Menge der durch die Säule gelieferten Wärmeeinheiten gleich der Summe der von jedem Elektrolyten absorbierten plus der zur Überwindung des Gesamtwiderstandes der Elektrolyte erforderlichen Menge Wärmeeinheiten sei. Unter „von der Säule gelieferten Wärmeeinheiten" versteht Vf. diejenigen, welche auf den Schliefsungsbogen übertragbar sind.

Obgleich dieses Gesetz bereits unter verschiedenen Formen ausgesprochen und im Prinzip von mehreren Physikern angenommen ist, so erscheint es doch nötig, dasselbe nochmals einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Folgendes sind die Resultate:

1. Zwei Voltameter mit Wasser (angesäuert durch $^1/_{10}$ seines Gewichtes verdünnter Schwefelsäure) werden durch zwei DANIELL'sche Elemente (1 DANIELL = 49 cal) nicht elektrolysiert, $98 < 69 + 69$ (69 cal ist die Wärmemenge, welche zur Zersetzung von 1 Mol. Wasser in seine Elemente nötig ist).

2. Wenn die positive Elektrode von Kupfer ist, so findet Elektrolyse statt. Denn $98 > 69 + 69 - 56{,}4$ (letztere Zahl entspricht der Verbindungswärme des Kupfersulfates).

3. Wenn beide positive Elektroden von Kupfer sind, so geht die Zersetzung leichter von statten, denn $98 > 69 + 69 - 2 \times 56{,}4$.

4. Wenn eine positive Elektrode von Silber, die andere von Kupfer ist, so tritt Zersetzung ein, denn $98 > 69 + 69 - (56{,}4 + 20{,}6.)$ (20,6 cal entspricht der Verbindungswärme des Silbersulfates).

5. Wenn beide positive Elektroden aus Silber bestehen, so sollte man keine Zersetzung beobachten, weil die durch die Säule produzierten Wärmemengen fast gleich denjenigen sind, welche zur Zersetzung des Wassers gebraucht werden.

Dennoch tritt Zersetzung ein und dies ist ein neuer Beweis für die vom Vf. in seiner letzten Mitteilung aufgestellten Annahme, daſs gewisse Metalle existieren, welche die eigentümliche Fähigkeit besitzen, den elektrischen Widerstand gewisser Flüssigkeiten zu vermindern.

6. 2 Daniell und 1 Zink-Kupfer-Element = 98 + 38 = 136 cal. Mit zwei Platinelektroden tritt keine Zersetzung ein, denn 136 < 69 + 69. Mit einer positiven Elektrode aus Kupfer aber findet Zersetzung statt, denn 136 > 69 + 69—56,4.

7. 3 Daniell = 147 cal. Mit zwei Platinelektroden tritt Zersetzung ein, vorausgesetzt, daſs dieselben einander mehr genähert werden, als bei den vorhergehenden Versuchen; denn 147 > 69 + 69.

8. Mit einer positiven Elektrode aus Silber findet Zersetzung statt, denn 147 > 69 + 69—20,6.

9. Mit einer positiven Elektrode aus Kupfer ist die Zersetzung noch leichter, denn 147 > 69 + 69—56,4.

Zu den folgenden drei Versuchen dienten zwei Voltameter mit Wasser, welches durch $^1/_{10}$ seines Gewichtes Salzsäure angesäuert wurde.

1. 2 Daniell zersetzen das Wasser nicht, wenn alle Elektroden aus Platin sind, denn 98 < 66 + 66 (nach Berthelot werden zur Zersetzung der Salzsäure ungefähr 66 cal absorbiert).

2. Mit einer positiven Elektrode aus Kupfer tritt Zersetzung ein, denn 98 > 66 + 66—66,2 (66,2 cal ist gleich der Verbindungswärme des Kupferchlorürs).

3. Mit einer positiven Elektrode aus Zinn findet ebenfalls Zersetzung statt, denn 98 > 66 + 66—81,2 (81,2 ist die Verbindungswärme des Zinnchlorürs).

Die letzten Versuche endlich wurden mit 2 Daniell'schen Elementen und 3 Voltametern mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) ausgeführt.

1. Sind alle Elektroden aus Platin, so tritt keine Zersetzung ein, denn 98 < 69 + 69 + 69.

2. Ist eine Elektrode aus Kupfer, so erfolgt ebenfalls keine Zersetzung, denn 98 < 69 + 69 + 69—56,4.

3. Dasselbe Resultat ergiebt sich mit zwei positiven Elektroden aus Kupfer; denn 98 < 69 + 69 + 69—2 × 56,4.

Dagegen erfolgt Zersetzung, wenn alle drei positive Elektroden aus Kupfer sind, denn 98 > 69 + 69 + 69—3 × 56,4. (C. r. **94.** 1051—53. [10.*] April.)

J. Chappuis, Über das *Absorptionsspektrum des Ozons.* Der Vf. lieſs die Lichtstrahlen, bevor sie in das Spektroskop eintraten, durch eine Röhre von 4,50 m Länge, welche mit bei 15° ozonisierter atmosphärischer Luft gefüllt war gehen und beobachtete folgende Absorptionsbanden nach Wellenlängen (λ) gemessen:

	Wellenlänge λ		Breite der Bande		Wellenlänge λ		Breite der Bande
1	628,5	—	—	7	492,5	491,0	1,5
2	609,5	593,5	16	8	484,5	479,0	4,5
3	577,0	560,0	17	9	470,0	468,5	1,5
4	547,0	544,5	2,5	10	464,5	460,0	4,5
5	535,0	527,0	6,5	11	444,0	—	—
6	508,5	502,0	6,5				

(C. r. **94.** 858—59. [27.*] März.)

J. Chappuis, Über das *Absorptionsspektrum der Übersalpetersäure.* Einige der unten angegebenen Banden lassen sich schon beobachten bei einer Gasschicht, welche nicht dicker ist als 0,10 m; bei einer Röhrenlänge von 1 m werden sie sehr dunkel:

	Wellenlänge λ		Breite der Bande		Wellenlänge λ		Breite der Bande
1	668,0	665,0	3,0	5	617,0	—	—
2	639,0	—	—	6	606,0	—	—
3	632,0	628,0	4,0	7	598,0	—	—
4	628,0	625,0	3,0	8	588,0	590,0	1,5

(C. r. **94.** 946—48. [3.*] April.)

Hugo Krüss, *Spektralspalt mit symmetrischer Bewegung der Schneiden.* [D. Pat. 17092.] (Ztschr. anal. Chem. **21.** 182—91. April. Hamburg.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot und **Vieille,** Über die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in Gasen.* Bei den Untersuchungen, welche die Vff. vor kurzem (S. 133) mitgeteilt haben, blieben noch einige Punkte aufzuklären übrig.

Zuerst war zu entscheiden, ob die zur Unterbrechung des elektrischen Stromes benutzten explosiven Substanzen das Gesetz der Fortpflanzung der Entzündung bestimmen. Um diesen Zweifel zu heben, genügt es nicht, die Zeit zwischen der Zerstörung zweier an den entgegengesetzten Enden der Röhre gelegenen Unterbrecher zu messen, sondern diejenige, welche zwischen der Unterbrechung des Induktionsstromes, der die Entzündung bewirkt, und der Entflammung eines am entgegengesetzten Ende der Röhre gelegenen Unterbrechers verläuft. Diese Zeit betrug für eine Röhre von 40,054 m Länge

0,012 556 Sek.; 0,012 288 Sek.; 0,012 904 Sek.; im Mittel: 0,012 583 Sek.

Allein dieses Resultat ist mit einem Fehler behaftet, welcher in der Verzögerung der Registrierungen liegt; dieselben müssen nämlich, weil es sich um Signale verschiedener Art handelt, ungleich sein. Die Vff. haben die Differenz zweier Verzögerungen, nämlich die Zeit zwischen dem Signale des Funkens und dem Signale eines Unterbrechers von 0,05 m Abstand gemessen. Diese Zeit ist negativ, d. h. die Verzögerung des Funkensignales ist gröfser als diejenige des Unterbrechersignales. Drei Versuche ergaben:

0,001 559 Sek.; 0,001 968 Sek; 0,002 129 Sek.; im Mittel 0,001 885 Sek.

Korrigiert man hiermit die obige Mittelzahl, so erhält man 0,014 468 Sek., was eine Geschwindigkeit von 2770 m per Sekunde beträgt (Kautschukröhre). Für zwei Unterbrecher derselben Art erhielt man 2810 m. Die beobachtete Geschwindigkeit ist demnach unabhängig von der zur Unterbrechung benutzten explosiven Substanz.

Um den Einflufs des Röhrendurchmessers zu studieren, wurden neue Messungen mit einer Bleiröhre von 15 mm Durchm. und 30,430 m Länge ausgeführt. Drei Versuche gaben

2754; 2975; 3019; im Mittel 2916 Sek.,

während die früheren Versuche mit einer Röhre von 5 mm Durchmesser (Blei) 2861 m ergeben haben. Hiernach ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit auch von dem Durchmesser der Röhre, wenn dieser mehr als 5 mm beträgt, nahezu unabhängig. In einer kapillaren Glasröhre (1,5 mm) wurde sie etwas geringer gefunden, nämlich 2341 m.

Zum Schlusse machen die Vff. noch Angaben über einige frühere Versuche mit einem Gemenge von Cyan und Sauerstoff in dem Verhältnisse $C_4N_2 + O_8$, welches ohne Volumveränderung verbrennt. Die Kautschukröhre war 40 m lang und 5 mm weit.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei 0,758 m Druck	2244,7 m u. 2165,7 m; Mittel 2195,2 m
bei einem Drucke von 0,388 m	2171,4 m
bei einem Drucke von 0,878 m	2052,4 m.

Diese Zahlen können als unabhängig vom Drucke angesehen werden. (C. r. **94.** 822 bis 823. [27.*] März.)

Isambert, Über das *Ammoniumdisulfhydrat und das Cyanammonium.* Die Untersuchungen des Vf's. über die Dampfspannungen des Ammoniumdisulfhydrates bei Gegenwart eines Überschusses seiner Elemente, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak lassen sich durch ein einfaches Gesetz zusammenfassen. Da der Schwefelwasserstoff und das Ammoniak in dem Gemenge denselben Druck ausüben, seien sie frei oder gebunden, so stehen die Drucke des einen Gases in umgekehrtem Verhältnisse zu denen des anderen. Es sei P die Spannung des Disulfhydrates im Vakuum, h der Druck des überschüssigen zugeführten Gases und $2x$ die Spannung des Sulfhydratdampfes bei Gegenwart des Überschusses h von Schwefelwasserstoff oder Ammoniak, alles bei gleicher Temperatur genommen, so hat man:

$$\frac{P^2}{4} = (h + x)x.$$

Dieses Gesetz erkennt man leicht, wenn man durch eine Kurve die beobachteten Spannungen der beiden Gase darstellt, indem man die Spannungen der einen zu den Abscissen und die der anderen zu den Ordinaten macht. Die so erhaltenen Kurven haben die

Form gleichseitiger Hyperbeln, deren Asymptoten die Koordinatenaxen sind, was zu der Formel $xy = m^2$ führt, und wenn keines der Gase im Überschusse ist:

$$x = y = \frac{P}{2}, \quad m^2 = \frac{P^2}{4}.$$

Diese Formel ist übrigens von HORSTMANN für die Verflüchtigung von Körpern gegeben worden, welche aus gleichen Volumen ihrer Komponenten bestehen, z. B. für Chlorammonium.

Der Vf. giebt eine Tabelle, in welcher er die Zahlen seiner früheren Versuche zusammenstellt, um die Übereinstimmung der Resultate mit dem Gesetze darzuthun.

Er hat neuerlich den Dampf des Cyanammoniums in gleicher Weise studiert, welcher aus 4 Vol. Cyanwasserstoff und 4 Vol. Ammoniak besteht. Nach vielen unfruchtbaren Versuchen gelang es, die Verbindung auf leichte Weise darzustellen, worüber er später berichten wird. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengestellt.

Temperat.	Druck von HCy	Druck von NH_3HCy	Druck von NH_3HCy mit HCy im Überschusse	Druck von NH_3HCy mit NH_3 im Überschusse	Druck von NH_3	Druck von HCy beobachtet	Druck von HCy berechn.
7,4 .	365,7	176,7	365,7	365,2	327,7	18,7	21,3
9,2 .	408,5	196,0	410,0	369,8	317,0	26,4	27,8
9,3 .	—	200,0	—	379,0	329,0	25,0	28,0
9,4 .	419,3	202,0	423,1	373,4	323,2	25,1	26,9
10,2 .	426,6	214	428,2	378,4	316,0	31,2	32,8
11,0 .	—	227,4	—	393,3	323,0	35,1	35,8
11,2 .	438,8	234,0	—	395,6	320,6	37,5	58,2
11,4 .	443,2	235,4	443,2	394,4	314,0	40,2	38,8
12,0 .	458,5	246,2	—	397,8	309,2	44,3	42,9
14,3 .	—	265,5	—	413,2	308,8	52,2	49,1
14,4 .	479,9	266,3	—	412,2	307,2	52,5	49,8
15,7 .	521,0	296,9	—	425,8	294,8	65,4	61,8
15,7 .	525,5	300,9	—	426,1	295,1	65,5	63,2
15,7 .	525,5	300,5	526,1	432,2	299,8	66,2	62,6
17,0 .	549,7	322,4	—	441,1	287,3	76,9	72,2
17,2 .	—	326,2	—	442,9	286,0	78,4	74,0

Die Tabelle zeigt 1. dafs die Spannungen des Cyanwasserstoffes und des Cyanammoniums regelmäfsig mit der Temperatur zunehmen; 2. dafs die Spannungen des Cyanammoniums bei Gegenwart von überschüssigem Cyanwasserstoffe die gleichen sind, wie die des Cyanwasserstoffes allein, wodurch das Gesetz von ENGEL und MOITESSIER bestätigt zu werden scheint. Diese Gleichheit wurde bei einer grofsen Menge von Versuchen erwiesen; es wird sich bald zeigen, wie man diese Thatsache erklären kann; 3. wie für das Ammoniumdisulfhydrat bei überschüssigem Ammoniak, so folgen auch hier die Spannungen der Cyanwasserstoffsäure sehr annähernd dem für das Sulfhydrat aufgestellten Gesetze:

$$\frac{P^2}{4} = (f + x)x.$$

Die Aufmerksamkeit des Vf's. richtete sich hauptsächlich auf die Thatsache, dafs die Spannungen des Cyanwasserstoffes und des Cyanammoniums bei überschüssigem Cyanwasserstoffe gleich waren. Diese Gleichheit läfst sich auf zwei Arten erklären, entweder ist das Cyanammonium bei Gegenwart von Cyanwasserstoff, dessen Spannung höher ist als die seinige, nicht flüchtig, wie es ENGEL und MOITESSIER annehmen, oder die Gegenwart des Cyanammoniums vermindert die Dampfspannung des Cyanwasserstoffes derart, dafs die Summe der Spannungen gleich der Spannung des Cyanwasserstoffes allein ist. Um zu erfahren, welche der beiden Annahmen richtig ist, hat der Vf. ein Gemenge von Cyanwasserstoff und Cyanammonium an der Luft stehen lassen und dann die Gase in eine Röhre geleitet, in welche er etwas gasförmige Salzsäure brachte. Es bildeten sich sofort reichliche weifse Dämpfe und alsbald ein Absatz von festem Chlorammonium. Nun aber geht aus den Versuchen von GAUTIER hervor, dafs die gasförmige Chlorwasserstoffsäure auf die gasförmige Cyanwasserstoffsäure keine Wirkung ausübt; es ist demnach in

dem Gasgemenge Dampf von Cyanammonium enthalten gewesen. Durch die Analyse des Inhaltes einer der Barometerröhren, die zu den Versuchen gedient hatten, wurde gefunden, daſs der Druck eines Gemenges von Cyanammonium und Cyanwasserstoff, der 414 mm betrug, sich zusammensetzte aus 354 mm für die freie Säure und 60 mm für das Cyanammonium. Demnach ist $f = 354$, $x = 30$; die Rechnung würde $x = 35$ mm verlangen.

Hiernach findet das Gesetz trotz der Schwierigkeit und Ungenauigkeit derartiger Experimente eine ziemlich genaue Bestätigung, und es ist erlaubt, anzunehmen, daſs in den Fällen, wo das Gesetz von Engel und Moitessier sich zu bestätigen scheint, dies nur die Folge einer Kompensation ist; in allen Fällen zeigt dies Beispiel, daſs nur die Analyse gestattet, sichere Schlüsse über die Beschaffenheit eines Gemenges verschiedener Gase zu ziehen. (C. r. **94**. 958—60. [3.*] April.)

Th. Carnelley, *Einfluſs der Atomlagerung auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen.* In letzter Zeit hat sich die Aufmerksamkeit der Forscher vielfach der Frage zugewendet, in wie weit die physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen von der Anordnung ihrer Atome abhängig seien, besonders wurde dieser Zusammenhang bei dem Brechungsvermögen von verschiedenen Seiten untersucht. Dies veranlaſste den Vf., einen möglichst kurzen und übersichtlichen Abriſs zu geben von den wichtigsten Resultaten, die man bisher erhalten über den Einfluſs der Atomgruppierung 1. den Schmelzpunkt, 2. die Löslichkeit, 3. die Bildungswärme, 4. die Verbrennungswärme, 5. die Drehung des polarisierten Lichts, 6. das spezifische Brechungsvermögen und 7. die färbenden Eigenschaften der chemischen Verbindungen. Er beschränkte sich bei dieser Zusammenstellung auf die Kohlenstoffverbindungen, und zwar speziell auf die Betrachtung der mit einander isomeren Verbindungen.

Man nennt diejenigen Verbindungen isomer, welche trotz gleicher, prozentiger Zusammensetzung und bei gleichem Molekulargewicht verschiedene, physikalische und chemische Eigenschaften zeigen. Ein solcher Unterschied in den Eigenschaften muſs offenbar abhängen von der verschiedenen Anordnung oder Bindung der Atome in den Molekülen der einzelnen Verbindungen. So haben Essigsäure und Methylformiat beide genau die Zusammensetzung $C_2H_4O_2$ und gleichwohl sehr verschiedene Eigenschaften — erstere ist eine wohl charakterisierte Säure, die beim Abkühlen fest wird und groſse, durchsichtige Platten bildet, die bei $+17^0$ schmelzen und bei 118^0 sieden, sie hat einen stechend sauren Geruch und ist stark ätzend, während letzteres eine farblose Flüssigkeit ist, die noch nicht fest dargestellt wurde und schon bei $33{,}4^0$ oder 85^0 unter dem Siedepunkt der isomeren Essigsäure siedet, von der sie sich auch durch den angenehm ätherischen Geruch unterscheidet. Da beide Verbindungen genau dieselbe Zusammensetzung haben, so kann diese merkwürdige Verschiedenheit der Eigenschaften nur dadurch bedingt sein, daſs die Atome in den beiden Körpern verschieden angeordnet sind; und daſs sie verschieden angeordnet sind, wissen wir aus den verschiedenen, chemischen Zersetzungen, welche diese Verbindungen erfahren. In der Essigsäure sind die beiden Kohlenstoffe direkt miteinander verbunden, während sie im ameisensauren Methyl indirekt durch ein Sauerstoffatom verbunden sind.

Es sollen nun der Reihe nach die oben angeführten Punkte besprochen werden, wobei hier aus der Abhandlung des Vf.'s nur die wesentlichsten Momente kurz angedeutet werden können.

I. Über den Einfluſs der Atomanordnung auf den Schmelzpunkt lagen bisher nur wenig Untersuchungen vor, da die meisten Forscher sich mit Vorliebe dem Studium der Siedepunkte zugewendet haben. Die letzteren sind jedoch wegen ihrer groſsen Abhängigkeit von selbst geringen Druckschwankungen für diesen Zweck weniger geeignet als die mehr konstanten Schmelzpunkte der reinen Verbindungen. Aus diesem Grunde hat Vf. seit drei Jahren dem Studium der Schmelzpunkte seine Aufmerksamkeit zugewendet und hat etwa 15000 Schmelzpunktbestimmungen gesammelt, mit deren systematischer Gruppierung er noch beschäftigt ist. Schon jetzt hat er hierbei eine Reihe interessanter Beziehungen aufgefunden, die wichtige Aufschlüsse über den Einfluſs der Atomanordnung geben, wenn sie auch definitiv erst nach Beendigung der ganzen Arbeit festgestellt sein werden.

Unter den Kohlenstoffverbindungen sind die aromatischen die wichtigsten und interessantesten. Sie können alle als Benzolderivate betrachtet werden und leiten sich von dem geschlossenen Benzolring ab, indem die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd mit zwei und einer Valenz zusammenhängen, während die vierte Valenz eines Kohlenstoffs mit einem Wasserstoffatom gesättigt ist. Die Wasserstoffatome können nun ersetzt werden durch andere Elemente oder Atomgruppen. Wird nur ein Wasserstoff durch ein anderes Element ersetzt, so ist es gleich, an welcher Stelle des Ringes diese Substitution eintritt; wenn aber zwei Wasserstoffatome ersetzt werden, so entstehen Orthoverbindungen, wenn zwei benachbarte H aus dem Ring austreten (1.2-Stellung), Metaverbindungen, wenn die

Wasserstoffe 1 und 3 aus dem Ringe verdrängt sind (1.3-Stellung), und Paraverbindungen, wenn von den sechs Wasserstoffen Nummer 1 und 4 ersetzt werden (1.4-Stellung). Es ist nun vor längerer Zeit beobachtet worden, daſs die Paraverbindungen bei höheren Temperaturen schmelzen als die Meta- und Orthoverbindungen, während bei den Ortho- und Metaverbindungen bald die erstere, bald die letztere einen höheren Schmelzpunkt hat.

Die Anordnung der Atome in den Paraverbindungen ist nun eine symmetrische, während in den Ortho- und Metaverbindungen die Anordnung asymmetrisch ist; d. h. wenn wir uns vorstellen, daſs die Paraverbindungen an einem Punkte im Zentrum des Benzolringes aufgehängt werden, so werden die Moleküle in jeder Stellung im Gleichgewicht sein, während dies bei den Meta- und Orthoverbindungen nicht der Fall sein wird. Oder mit anderen Worten: Der Schwerpunkt des Moleküls der Paraverbindungen entspricht dem Mittelpunkte der Figur des Moleküls in höherem Maſse als bei den Ortho- und Metaverbindungen. Diese Thatsache führte mich zu dem Schlusse, daſs eine ähnliche Regel auch gelten möge nicht bloſs für die primären Derivate des Benzols, sondern auch für alle isomeren Kohlenstoffverbindungen, und dies scheint bei einer sehr groſsen Zahl von Beispielen der Fall zu sein. Vf. hat daher gewagt, den Satz aufzustellen: Daſs von zwei oder mehr isomeren Verbindungen diejenigen, welche mehr symmetrisch und mehr kompakt angeordnet sind, einen höheren Schmelzpunkt haben, als die, bei denen die Atomanordnung asymmetrisch ist oder lange Ketten bildet.

Vf. bringt eine groſse Anzahl von Belegen bei für den eben ausgesprochenen Satz aus der Reihe der Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Hepta- und Hexaderivate des Benzols, wegen deren auf das Original verwiesen werden muſs, da die Anführung nur einzelner Beispiele nicht beweisend wäre. Es sei nur noch bemerkt, daſs die Richtigkeit des Satzes sich auch darin bemerklich macht, daſs im allgemeinen die Mono- und die Pentaderivate einen verhältnismäſsig niedrigen Schmelzpunkt haben im Vergleich mit den übrigen Derivaten, was sich damit erklären läſst, daſs das Benzol keine symmetrische Mono- und Pentaderivate bilden kann, während dies bei den Di-, Tri-, Tetra- und Hexaderivaten wohl möglich ist.

Während Lothar Meyer in seinen „Moderne Theorien der Chemie“ den Satz aufgestellt, daſs unter den isomeren Verbindungen diejenigen die flüchtigsten sind, welche die meisten Seitenketten besitzen, oder in denen die Hauptkette der Atome am meisten verzweigt, diese also am kürzesten ist, kommt Vf. aus seinen zahlreichen Beobachtungen in betreff des Schmelzpunktes zu dem gerade entgegengesetzten Schlusse; er findet nämlich, daſs diejenigen isomeren Körper den höchsten Schmelzpunkt haben, welche die meisten Seitenketten besitzen. Dies ist bereits oben angeführt in dem Satze, daſs, je kompakter eine Verbindung ist, desto höher ist ihr Schmelzpunkt; und dies wird vom Vf. durch eine Reihe von Beispielen belegt.

Für homologe Reihen hatte Baeyer die Beobachtung gemacht, daſs der Schmelzpunkt in Zusammenhang stehe mit der geraden oder ungeraden Zahl der Glieder derart, daſs diejenigen Verbindungen, welche eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen, bei höherer Temperatur schmelzen, als die benachbarten Verbindungen mit einer ungeraden Zahl.

II. Wie auf den Schmelzpunkt, so wird die Atomanordnung nach den vorstehenden Erfahrungen auch auf die Löslichkeit einen Einfluſs ausüben müssen. Da bei der Lösung eines festen Körpers die Moleküle eine Art Disgregation erfahren, so können wir schlieſsen, daſs von zwei isomeren Verbindungen diejenige sich leichter lösen wird, in welcher die Anziehung zwischen den Molekülen am kleinsten ist, die daher einen niedrigeren Schmelzpunkt haben. Diese Betrachtung führt zu dem Satze, „daſs von zwei isomeren Körpern derjenige sich leichter löst, der den niedrigeren Schmelzpunkt hat, und in welchem daher die Atomanordnung weniger symmetrisch ist.“ Beliebig aus „Watt's Wörterbuch“ herausgegriffene Beispiele zeigen eine sehr gute Bestätigung (unter 20 Beispielen stimmten nur zwei nicht).

III. Zur Veranschaulichung des Einflusses, den die Atomanordnung auf die Bildungs- und Verbrennungswärme haben müsse, vergleicht Vf. die Vereinigung der Atome mit dem Fallen eines Steines zur Erde. Die Bildungswärme entspricht der Wärme, welche der Stein beim Auffallen entwickelt; die Herstellung einer Kohlenstoffverbindung wird verglichen mit dem Aufhalten des Steines in seinem Falle, und die Verbrennung mit dem Zurücklegen des letzten Restes der Fallhöhe. Je weiter der Stein bereits gefallen ist, je gröſser die Wärme also, die beim Aufhalten entwickelt wird, desto kleiner der noch zurückzulegende Weg, desto geringer sonach auch die dann entwickelte Wärme. In gleicher Weise wird von zwei isomeren Verbindungen die, welche die gröſsere Bildungswärme hat, eine geringere Verbrennungswärme zeigen, und umgekehrt. Je gröſser aber die Bildungswärme einer Verbindung aus ihren Elementen ist, desto gröſser ist auch die Anziehung zwischen ihren Atomen, „und daher um so höher der Schmelzpunkt, so daſs von zwei

isomeren Verbindungen die, welche den höchsten Schmelzpunkt hat, auch die gröfste Verbindungswärme und die kleinste Verbrennungswärme zeigen wird.“

Obschon nun die isomeren Verbindungen in der Regel gleiche Bildungs- und Verbrennungswärmen besitzen, so sind sie in dieser Beziehung doch nicht genau gleich, und die Ursache dieser Verschiedenheit kann wiederum nur in der Atomanordnung liegen. Die sämtlichen zugänglichen Daten, deren Anzahl freilich sehr gering ist, führen zu dem Schlusse, dafs die Beständigkeit und daher die Bildungswärme der symmetrischen Verbindungen (also derer mit dem höchsten Schmelzpunkte) gröfser ist als die der unsymmetrischen, mit diesen isomeren Verbindungen. Daraus folgt weiter, dafs die Verbrennungswärmen der ersteren Verbindungen gröfser sind, als die der letzteren. Unter den angeführten zwölf Beispielen stimmt nur eins nicht mit dieser Regel überein.

IV. Der Einflufs der Atomanordnung auf das optische Drehungsvermögen ist von verschiedenen Forschern untersucht und von VAN T'HOFF in folgende zwei Sätze gefafst worden: 1. Jede organische Verbindung, welche die Polarisationsebene des Lichtes dreht, enthält ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom; 2. Derivate von optisch aktiven Verbindungen verlieren ihr Drehungsvermögen, wenn die Asymmetrie ihrer Kohlenstoffatome verschwindet. Wenn das Gegenteil eintritt, verlieren sie in der Regel dasselbe nicht.“ (Vergl. Naturf. **9.** 177.)

V. In welcher Weise die Atomanordnung auf das molekulare Brechungsvermögen von Einflufs ist, wurde unter anderen durch die Versuche BRÜHL'S (Naturf. **13.** 58. 306. 335) festgestellt, auf die sich Vf. in Kürze bezieht.

VI. In jüngster Zeit hat LIEBERMANN (Naturf. **13.** 375) einen Versuch gemacht, die Fluoreszenzerscheinungen der Anthracenreihe in Zusammenhang zu bringen mit der chemischen Konstitution der Glieder dieser Reihe. Nach ihm fluoreszieren diejenigen Derivate, in welchen die zwei Kohlenstoffgruppen, welche die beiden Benzolringe miteinander verbinden, die Konstitution $C_6H_4 < {CM \atop | \atop CM} > C_6H_4$ haben, während diejenigen Derivate nicht fluoreszieren, welche die doppelte Ketongruppe $C_6H_4 < {CO \atop CO} > C_6H_4$ oder die ihr im Phenylanthracen entsprechende Gruppe $C_6H_4 < {C(OH)(C_6H_5) \atop CO} > C_6H_4$ enthalten.

VII. In betreff des Einflusses der Atomanordnung auf die färbenden Eigenschaften der Verbindungen berichtet Vf. über die Arbeit von O. WITT, der bekanntlich folgende Sätze aufgestellt hat:

1. Die färbenden Eigenschaften der aromatischen Verbindungen sind bedingt durch das gleichzeitige Vorhandensein einer farbengebenden Gruppe (Chromophor) und einer salzbildenden Gruppe (Chromogen); 2. der Chromophor übt seine färbenden Wirkungen vielmehr in den Salzen eines Farbstoffes aus, als wenn der letztere im freien Zustande vorhanden ist; 3. von zwei Farbstoffen, die beide in anderen Beziehungen eine ähnliche Konstitution besitzen, hat derjenige die gröfste färbende Kraft, dessen Salze am beständigsten sind.

Vf. schliefst seine Abhandlung, in der er nur einen kurzen Abrifs der wichtigsten, über das gestellte Thema ermittelten Thatsachen gegeben, wie folgt: „Ich hatte die Absicht, noch etwas zu sagen über den Einflufs der Atomanordnung auf das spezifische Volum der Verbindungen und auch auf die chemische Aktivität oder die Fähigkeit gewisser Elemente oder Gruppen von Elementen, in einer Verbindung durch andere Elemente und Elementegruppen ersetzt zu werden; aber meine Bemerkungen haben bereits zu viel Raum beansprucht, und letzterem Gegenstande volle Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, macht den Raum einer besonderen Abhandlung nötig. (Philos. Magaz. [5.] **13.** 112 und 180. März; Naturf. **15.** 143—46. 15. April.)

G. Brügelmann, *Ermittelung des spezifischen Gewichtes fester und flüssiger Verbindungen.* (Ztschr. anal. Chem. **21.** 178—81. April.)

A. Ladenburg, *Offener Brief an Herrn Prof. Kolbe.* (Journ. prakt. Chem. **25.** 180 bis 181. Ende Febr.)

H. Kolbe, *Erläuternde Bemerkungen zur Richtigstellung der in vorstehendem „offenen Briefe“ enthaltenen Irrtümer.* (Journ. prakt. Chem. **25.** 182—89. Ende Febr.)

V. Alexejeff, Über die *gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten.* Vf. überzeugte sich durch Vorversuche, dafs die Wirkung des Druckes auf die Löslichkeit eine sehr geringe ist und setzte seine früheren (**77.** 310 und 405) Versuche über die wechselseitige Löslichkeit bis zu hohen Temperaturen fort. Es zeigte sich dabei, dafs alle untersuchten Flüssigkeiten bei gewissen Temperaturen in allen Verhältnissen mischbar werden. Die Versuche wurden in einem Luftbade ausgeführt, sind daher nicht ganz genau. Isobutyl-

alkohol mischt sich mit Wasser bei 116—123°; Kresol aus Steinkohlenteer mit Wasser bei 118—119°; Anilin bei 114°. (Z. rusk. chim. obsc. **13**, 558. Dez. [12.*] Nov. 1881.)

4. Organische Chemie.

W. Spring und **C. Winssinger**, *Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxysulfide.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 445—47. 13. März. [18. Febr.] Lüttich.)

A. Millot, *Oxydationsprodukte der Kohle durch Elektrolyse.* In einer früheren Mitteilung (**80**. 298) hat Vf. gezeigt, daſs man bei der Elektrolyse einer Ammoniaklösung unter Anwendung einer positiven Kohlenelektrode eine schwarze stickstoffhaltige Substanz erhält, deren Stickstoff durch Kochen mit Magnesia oder Kali nicht ausgetrieben werden konnte. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Substanz werden nach dem Eindampfen sauer und enthalten Ammoniumnitrat und eine eigentümliche Säure, welche sich isolieren läſst und dann in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisiert. Der Vf. wird dieselben genauer untersuchen. Die prozentische Zusammensetzung der schwarzen Masse ist 37,72 O, 58,65 C, 3,27 H und 0,56 N. Sie ist in heiſsem Wasser löslich und wird durch Sieden in Berührung mit Luft gefällt. In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist sie unlöslich. In wässeriger Lösung besitzt sie die Fähigkeit, Stickstoff aus der Luft zu fixieren. Durch ein Liter der Lösung wurde ein Strom Luft geleitet, welche zuvor durch Schwefelsäure und Kali gereinigt und hierauf mit Wasserdämpfen gesättigt war. 100 Tle. trockne Substanz enthielten zuvor 0,73 Stickstoff und 1 l Lösung enthielt 0,795 g bei 100° getrockneter Substanz. Nach 23 Tagen enthielt 1 l 0,740 g Substanz mit 3,07 p. c. Stickstoff; nach 52 Tagen 0,650 g Substanz mit 2,73 p. c. Stickstoff; nach 95 Tagen 0,534 g Substanz mit 1,81 p. c. Stickstoff. (Bull. Par. **37**. 337—39. 5. April. Paris, Soc. Chim.)

L. Maquenne, *Einwirkung von Ozon auf die Kohlenwasserstoffe.* Leuchtgas in Berührung mit Ozon giebt dicke weiſse Rauchwolken, welche sich bald teilweise kondensieren. Zur Vermeidung heftiger Explosionen ist es nötig, das Ozon durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure zu leiten, damit ein Zurücktreten des Gases zum Ozonisationsapparate verhütet werde. Hierbei bildet sich Ameisensäure, und da deren Bildungswärme aus Methan und Sauerstoff sehr beträchtlich ist (nach BERTHELOT 143,5 cal), so tritt eine lebhafte Erwärmung des Gefäſses, in welchem die Reaktion stattfindet, ein. Die obige Zahl muſs noch durch die Umwandlungswärme des Ozons in Sauerstoff (29,6 cal für O_3 = 48 g) vermehrt werden. Der gröſste Teil der Dämpfe entzieht sich der Kondensation: sie lassen sich nur durch siedende Alkalilauge zurückhalten. Neutralisiert man die Flüssigkeit mit einem geringen Überschusse verdünnter Schwefelsäure und destilliert sie, so erhält man Ameisensäure, welche sich leicht charakterisieren läſst. Bei einem Versuche, der 5 Stunden dauerte, wurde mit einer verhältnismäſsig geringen elektrischen Spannung (5 mm Funkenlänge mit Kondensator) 1,1 g trocknes ameisensaures Blei erhalten. Das Leuchtgas war zuvor durch Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen worden. Die Ameisensäure ist hiernach das Hauptprodukt der Reaktion. Zugleich aber bildet sich etwas Methylaldehyd, denn wenn man die Dämpfe in Schwefelwasserstoffwasser leitet, so tritt der knoblauchartige Geruch des Trisulfomethylens, $C_3H_6S_3$, auf; überdies enthält die alkalische Flüssigkeit, welche zur Absorption der Ameisensäure gedient hat, nach einer gewissen Zeit immer eine kleine Menge einer Substanz, welche die Kupferlösung reduziert (die alkalischen Formiate sind ohne Einwirkung auf Kupferlösung) und beim Erhitzen einen karamelartigen Geruch verbreitet. Die Substanz ist wahrscheinlich Methylenithan, $C_7H_{14}O_6$, entstanden durch Einwirkung der Kalilauge auf Formaldehyd oder auf dessen Polymeres, das Oxymethylen, $C_3H_6O_3$.

Die bernsteingelbe Flüssigkeit, welche sich innerhalb des Gefäſses kondensiert, worin das Gemenge von Ozon und Leuchtgas enthalten war, enthält ein unlösliches Produkt, welches schwerer als Wasser ist und zu einer näheren Untersuchung noch nicht in genügender Menge angesammelt werden konnte. Setzt man den Versuch sehr lange fort, so tritt eine freiwillige Explosion ein, durch welche der Apparat zertrümmert wird. Dieser leicht zersetzbare Körper steht vielleicht dem Oxybenzol von HOUZEAU nahe; es ist auch möglich, daſs er eine stickstoffhaltige Verbindung ist, denn das Ozon enthält immer etwas Übersalpetersäure (HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS). Diese verbindet sich, wie Vf. gefunden hat, leicht mit Kohlenwasserstoffen; so genügt es z. B., ozonisierte Luft über einige Tropfen krystallisierbares Benzol, welchem man etwas reine Schwefelsäure zugesetzt hat zu leiten, um in weniger als einer halben Stunde eine nachweisbare Menge Nitrobenzol zu erhalten.

Methan reagiert nicht direkt auf Ozon, aber wenn man durch eine Ozonisationsröhre ein Gemenge von Sauerstoff und gut gereinigtem Methan leitet, so erhält man dieselben Produkte, nämlich Ameisensäure und Methylaldehyd.

Diese Versuche bestätigen eine von BERTHELOT in bezug auf die Versuche von P. u. A.

THENARD (73. 225) ausgesprochene Ansicht, welche dahin geht, die Formenprodukte, welche durch die Einwirkung des Effluviums auf ein Gemenge von Kohlensäure und Methan erhalten werden, seien durch Oxydation des letzteren entstanden und die dabei auftretende zuckerartige Substanz sei nichts anderes als Methylenithan, $C_7H_{14}O_6$. Dies ist auch unzweifelhaft dieselbe Substanz, welche sich durch Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlenoxyd bildet, weil nach BRODIE und BERTHELOT dieses Gemenge sich bald in Kohlensäure und Formenkohlenwasserstoffe umwandelt. Bekanntlich giebt man den hierbei entstehenden Produkten die Formel $n(C_4H_6O_3)$, welche der des Methylenithans ziemlich nahe kommt. Der Vf. glaubt, dafs man diese Deduktionen auch noch auf die Bildung der Kohlenhydrate in den Gewächsen ausdehnen kann; man kann in der That sehr wohl annehmen, dafs das Methan als Vermittler zwischen jenem und dem Gemenge $CO + H_2$, welches in der Chlorophyllzelle unter der Einwirkung des Lichtes entsteht, auftritt; durch reine und einfache Oxydation würde es Methylenoxyde und Zucker geben, durch Polymerisation könnten sich komplexe Kohlenwasserstoffe und Harz bilden etc. (Bull. Par. **37.** 298—300. 5. April. Paris, Soc. Chim.)

Berthelot, Über die *Verbindung des freien Wasserstoffes mit Äthylen.* Vf. hat früher gezeigt, dafs freier Wasserstoff in der Rotglühhitze sich mit Kohlenwasserstoffen verbinden kann, besonders mit Äthylen, dafs aber die Reaktion durch Zersetzung der Kohlenwasserstoffe infolge einer wirklichen Dissociation derselben begrenzt ist. Der Grad dieser Dissociation variiert, und sogar ziemlich rasch, mit der Temperatur. Denn bei den früheren Versuchen, welche bei der Erweichungstemperatur des Glases (550°) ausgeführt wurden, konnten 51 p. c. Äthylen, also fast die Hälfte, umgewandelt werden. Arbeitet man bei niedriger Temperatur und hinreichend lange (3 Stunden), so gelingt es, die Verbindung bis auf 70 p. e. zu erhöhen. Die Reaktion ist in diesem Falle auch viel glatter wegen der fast vollständigen Abwesenheit von Nebenprodukten. Vielleicht gelingt es, eine vollständige Verbindung zu erzielen, indem man bei einer passenden Temperatur und hinreichend lange die Einwirkung fortsetzt. Aber die Temperaturen um 500° sind ziemlich schwer genau zu regeln. (C. r. **94.** 916. [3.*] April.)

P. van Romburgh, Über ein *Trichlorpropan, das β-Chlorpropylidenchlorid.* Durch Behandlung von Akroleïn mit Phosphorperchlorid erhielt Vf. eine bei 146—148° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_5Cl_3$, welche auch GEUTHER schon erhalten hat und für gewöhnliches Trichlorhydrin hielt. Vf. schliefst indes aus dem Verhalten, dafs der Körper ein Isomeres des normalen Chlorhydrins ist und zwar von der Struktur $CHCl_2—CH_2—CH_2Cl$, welches identisch zu sein scheint mit der Verbindung, welche als Nebenprodukt bei der Darstellung des Allylidenchlorides entsteht. Für obige Formel spricht namentlich das Verhalten zu Kali, wodurch sich als Hauptprodukt Allylidenchlorid bildet, während nur eine kleine Menge β-Chlorallylchlorid entsteht. Dies ist eine neue Stütze für die Ansicht, nach welcher das salzsaure Akroleïn ein β-Chlorpropylaldehyd ist. (Bull. Par. **37.** 98—103. 20. Febr. Leiden.)

A. Villier, Über das *Tetranitroäthylenbromid,* $C_4.(NO_4)_4Br_2$. Diese Verbindung erhielt der Vf. durch direkte Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Äthylenbromid. KACHLER (**81.** 679) erhielt auf gleichem Wege nur Monobromessigsäure und Nitrosylbromid, NO_2Br. Vf. glaubt, dafs die Bildung dieser Körper nur das Resultat einer sekundären Reaktion ist, durch welche eine Oxydation des Äthylenbromides bewirkt wird.

In einer Retorte wurde das Äthylenbromid mit rauchender Salpetersäure (beide zu gleichen Volumen) erwärmt, wobei sich unter lebhafter Reaktion rote Dämpfe, Nitrosylbromid und Brom entwickelten. Das Äthylenbromid löst sich während dessen in der Salpetersäure auf und alles wird homogen. Nach einiger Zeit trübt sich das Gemenge und teilt sich in zwei Schichten; in diesem Momente wird die Reaktion fast explosiv. Man entfernt rasch vom Feuer und läfst sie sich vollenden, indem man die Retorte von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser taucht. Hierauf kann man wieder erhitzen, um das Gemenge zu destillieren. Man vereinigt das Destillat mit dem Rückstande in der Retorte, wäscht alles mit Wasser aus und entfernt das Brom, welches in der im Wasser unlöslichen Schicht gelöst bleibt, durch wiederholte Waschung mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure. Diese Schicht besteht aus nicht angegriffenem Äthylenbromid, Tetraäthylenbromid und etwas Nitroglykol. Man wäscht noch ein letztes mal und läfst eine kleine Schicht Wasser darüber, worauf man das Ganze in einen Ballon bringt, mit einer reichlichen Menge kaustischem Kali versetzt und eine Zeit lang schüttelt. Das Gemenge erstarrt zu einer gelben Masse infolge der Bildung einer Verbindung des Tetraäthylenbromides mit dem Kaliumhydrat, welches man krystallisieren läfst. Am anderen Tage trennt man durch Destillation die unlösliche Flüssigkeit, welche auf dem Boden des Gefäfses sich befindet und fast nur aus Äthylenbromid besteht; sie kann zur Behandlung mit neuen Mengen Salpetersäure dienen. Nach dem Absaugen der Krystalle läfst man sie aus warmem Wasser umkrystallisieren, wodurch sie von dem Äthylenbromid befreit

werden. Die Zusammensetzung ist dann $C_4(NO_4)_4Br_2, 2KHO_2$. Die Krystalle sind hellgelb, glänzend, vom spez. Gewichte 1,25 bei 14°; in kaltem Wasser kaum, in warmem Wasser, Äther, Alkohol ziemlich löslich. Im Lichte scheinen sie eine molekulare Umwandlung zu erleiden und werden braungelb. Bei 145° detonieren sie unter Entwickelung nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Bromkalium. Auf Stofs scheinen sie nicht zu detonieren. Durch verdünnte Säuren läfst sich aus dieser Verbindung das Tetraäthylenbromid in freiem Zustande abscheiden. Es bildet eine gelbe unbeständige Flüssigkeit. (C. r. **94.** 1122—24. [17.*] April.)

E. Bauer, *Die Natur und Entstehungsweise des Dextrans.* Vf. unternahm es, die Bedingungen der Entstehung und die Natur von SCHEIBLER's Dextran (Melassengallerte) eingehender zu studieren. Er fand die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Körpers im gereinigten Zustande übereinstimmend damit, was SCHEIBLER hierüber angiebt, bis auf den Umstand, dafs die von letzterem beobachtete Löslichkeit in Kalkmilch sich nicht bewahrheitete, somit nur auf einen hohen Gehalt des SCHEIBLER'schen Präparates an der löslichen Modifikation zurückzuführen ist. Vf. fand ferner bei der Untersuchung eines mit Jod verfärbten Dünnschnittes, dafs derselbe von unregelmäfsig gewundenen Bakterienketten durchsetzt ist, um die herum die Gallerte sich lagert. Wird ein Stückchen der Gallerte in Kalilauge gelöst und mikroskopisch untersucht, so treten die Organismen noch deutlicher hervor. Am meisten vertreten sind Spherobakterien, aufserdem sind aber auch langgezogene Vibrionen, Schimmelsporen u. s. w. zu beobachten. Es erscheint leicht verständlich, dafs die Gegenwart so verschiedener Organismen auch Anlafs geben mufs zur gleichzeitigen Bildung verschiedenartiger Produkte. Das Anwachsen der Gallerte in Melassenmaischen erfolgt oft mit erstaunlicher Schnelligkeit und führt dann Betriebsstörungen herbei; binnen wenigen Minuten ist oft die Maische in einer solchen Menge mit der Gallerte durchsetzt, dafs nicht nur ein grofser Teil des Zuckers verloren geht, sondern sogar das Überfüllen der Maische aus den Maischgefäfsen in die Gärbottiche nicht ausführbar ist. Gasentwickelung wurde dabei nicht oder nur in sehr geringem Mafse beobachtet. In den ursprünglichen Melassen selbst vermochte Vf. keine Spur des Gebildes aufzufinden, hingegen trat deren Bildung häufig beim Verdünnen der Melasse ein, ja nicht selten hielt das Wachsen der Gallerte gleichen Schritt mit dem Verdünnungsgrade. Indessen schien der Verdünnungsgrad allein nicht dafür bestimmend zu sein, da mitunter konzentriertere Melassen die Erscheinung in höherem Grade zeigten als andere verdünnte Melassen. Vf. richtete daher sein Augenmerk auf den Alkalitätszustand der Melassen. In dieser Richtung angestellte Anfangsversuche ergaben thatsächlich, dafs die Alkalität für die Entwickelung der Gallerte von eminenter Bedeutung ist; am günstigsten sind dafür neutrale Flüssigkeiten, aber auch in schwach alkalischen Flüssigkeiten (mit 0,112 p. c. KOH) gedeiht die Gallerte noch, wiewohl schon weniger, während sie bei nur etwas alkalireicheren Flüssigkeiten (0,224 p. c. KOH) bereits nahezu still stehen bleibt. In sauren Flüssigkeiten bleibt endlich die Gallertbildung vollends unterdrückt. Auffallend ist, dafs in schwach sauren Lösungen Kugelbakterien, in alkalischen, neutralen oder stärker sauren hingegen Stabbakterien vorwalteten. Die ausgeführten Beobachtungen geben gleichzeitig ein Mittel an die Hand, der Dextranbildung in der Praxis entgegen zu arbeiten: geringer Zusatz von Kalk, Soda oder Pottasche zu den Rübensäften, resp. verdünnten Melassen, oder aber Ansäuern mit Schwefelsäure, die erst am Schlusse wieder neutralisiert wird, sind die einfachsten und geeignetsten Hilfsmittel dafür. Für Hintanhaltung des analogen Schleimigwerdens der Weifsweine, wobei die lösliche Modifikation des Dextrans auftritt, dürfte sich möglicherweise auch Weinsäurezusatz als erspriefslich erweisen; der Anwesenheit freier Säure dürfte es auch zuzuschreiben sein, warum Getreidemaischen Dextrangärung nicht zeigen. Das gleichzeitige Auftreten von Mannit bei der Dextrangärung scheint zusammenzuhängen mit der Bildung der löslichen Modifikation und jener von Milchsäure. In der Gallerte alkalischer Flüssigkeiten könnte von solchen Produkten nichts oder nur unbedeutende Spuren nachgewiesen werden. Dafs endlich gegenwärtig beim Vergären von Melassen auffallend häufig Dextranbildung beobachtet wird, läfst sich leicht dadurch erklären, dafs die Melassen infolge vollkommener Saturation minder alkalisch sind. (Listy chem. **6.** 157—164. März 1882.)

Werner Kelbe und **Constantin Warth**, Über die *im Harzöl vorkommende Capronsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 308—312. 27. [13.] Febr. Karlsruhe.)

Th. Thomsen, *Das optische Drehungsvermögen der Äpfelsäure und ihrer Salze bei verschiedenen Temperaturen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 441—45. 13. März. [19. Februar.] Kopenhagen.)

N. Ljubavin, *Notiz über Valeridin.* Anläfslich der Publikation LIPP's über Triisobutylidendiamin (**31.** 684), worin derselbe LJUBAVIN's Valeridins, $C_{10}H_{19}N$, Erwähnung thut, erklärt Vf., dafs sein in einer vorläufigen Mitteilung (Z. rusk. chim. obsc. 1871. 220) beschriebenes Valeridin sich bei näherer Untersuchung (Z. rusk. chim. obsc. 1873.

343) als Diamylaminon, $C_{10}H_{23}N$, erwies. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 560. Dezemb. [12.* Nov.] 1881.)

U. K. Dutt, *Einige Argumente für die Prismenformel des Benzols.* Vf. bespricht in einer langen theoretischen Auseinandersetzung sowohl die Ringformel KEKULÉ's als auch die Prismenformel LADENBURG's. Ferner leitet er daraus die graphische Formel des Naphtalins, der Phtalsäure, des Diphenyls, Stilbens, Anthracens, Phenanthrens etc. ab. (Chem. N. **45.** 161. 14. [6.] April. London, Chem. Soc.)

Jul. Thomsen, *Benzol, Dipropargyl und Acetylen. Konstitution des Benzols.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 328—31. 27. [18.] Febr. Kopenhagen.)

J. A. Le Bel, *Geometrische Formeln der Maleïn- und Fumarsäure, abgeleitet aus deren Oxydationsprodukten.* KEKULÉ und ANSCHÜTZ haben gezeigt, daſs durch Oxydation der Fumarsäure Traubensäure, und aus Maleïnsäure auf gleichem Wege inaktive, nicht spaltbare Weinsäure entsteht. Um diese Thatsache zu erklären, ist es nicht nötig, anzunehmen, daſs ein der aktiven Weinsäure entsprechendes Maleïnsäureanhydrid existiert. Die Erklärung ergiebt sich vielmehr ganz natürlich aus einer der drei Hypothesen, welche Vf. in seinen Untersuchungen über die chemische Konstitution und das Rotationsvermögen ausgesprochen hat.

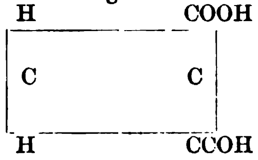
Diese Hypothesen lauten:

1. Die beiden Radikale CH_2 des Äthylens besitzen eine mobile Verbindung.
2. Die vier Wasserstoffe des Äthylens bilden eine hemiëdrische quadratische Pyramide,
3. Die vier Wasserstoffatome liegen in derselben Ebene wie die Kohlenstoffe und bilden ein Rechteck.

Nach den zwei ersten Hypothesen sind nur zwei Isomere von der Formel $C_2H_2R_2$ möglich, welche die Maleïn- und Fumarsäure repräsentieren. Die eine, $CH_2{=}C(COOH)_2$, würde durch Reduktion zur Isobernsteinsäure führen.

Um die Existenz der beiden anderen Säuren zu erklären, nahm man an, daſs eine derselben von dem Äthyliden deriviere und die Formel $COOH—CH_2—C—COOH$ habe. Allein wenn diese Annahme auch über die Zahl der Isomeren Rechenschaft giebt, so ist dies doch nicht für deren Oxydationsprodukte der Fall. Prüfen wir zunächst in bezug hierauf die dritte Hypothese. Die der Isobernsteinsäure entsprechende Säure wird durch Fig. 1. repräsentiert; die Figuren 2 und 3 würden die Maleïn- und Fumarsäure darstellen.

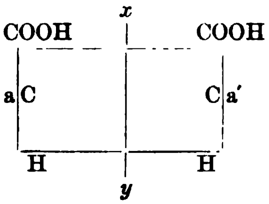
Fig. 1.



Die Oxydation besteht in der Addition von zwei Hydroxylen und muſs sich durch den Angriff dieses ebenen Moleküles an einer seiner Seiten (2) vollziehen, d. h. die Hydroxyle addieren sich alle beide auf einer Seite des ebenen Moleküls, entweder vor der Figur oder hinter derselben. Wenn man Figur 2 annimmt, welche symmetrisch in bezug auf die vertikale Axe XY, so kommen beide Hydroxyle vor die Figur zu stehen und zwar in Stellungen a und a'.

Die Figur ist dann in bezug auf die XY-Axe wiederum symmetrisch, und die beiden Atomgruppen, welche die Linie XY trennt, sind das Spiegelbild zu einander. Hieraus folgt, daſs selbst wenn ihre Verbindung mobil wird, doch ihre Wirkung auf das polarisierte Licht sich gegenseitig aufhebt. Es würde dasselbe auftreten, wenn die Hydroxylgruppen hinter dem Tableau stünden; man würde auch dann immer inaktive Weinsäure haben, und die Figur 2 entspricht demnach der Maleïnsäure.

Fig. 2.



Die Fig. 3. ist symmetrisch in bezug auf ihren Mittelpunkt. Wenn die beiden Hydroxyle sich nun z. B. vor dem Tableau fixieren, so ist die Symmetrie gestört und man hat ein Derivat von der Form Fig. 4. Zwei Pfeile in der Richtung H,OH, COOH gezeichnet, werden entgegengesetzt gerichtet sein, aber das Auge, welches bei dem einen jeden derselben entsprechenden Kohlenstoffe steht, wird jeden im Sinne des Zeigers einer Uhr rotieren sehen; die beiden Hälften der Figur können sich demnach decken und sind zugleich dissymmetrisch: man muſs demnach ein Molekül aktive

Fig. 3.

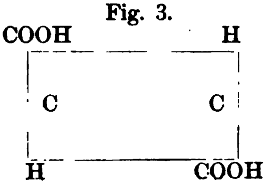
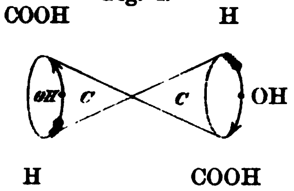


Fig. 4.



Weinsäure haben. Es ist klar, daſs, wenn die Hydroxyle sich hinter dem Tableau addieren, man eine umgekehrte Dissymmetrie erhält, und da dies ebenfalls möglich ist, so wird man Traubensäure haben, d. h. ein Gemenge oder eine Verbindung von Rechts- und Linksisomeren; die Figur 3 entspricht also der Fumarsäure. (Bull. Par. **37.** 300—2. 5. April. Paris, Soc. Chim.)

W. H. Perkin, Über die *Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure.* Der Vf. hat in einer früheren Mitteilung über die Bildung von Maleïnsäureanhydrid aus Fumarsäure durch Erhitzen derselben mit Acetylchlorid und Essigsäure auf 100° berichtet und ebenso über seine Versuche über die Bildung des Acetomaleïnsäureanhydrides und dessen Zersetzung in Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid beim Destillieren. Er besprach dann die Erklärung, welche Anschütz von der ersten Reaktion gegeben hat, wonach zuerst Acetomaleïnsäureanhydrid gebildet und dieses dann bei der Destillation in Maleïnsäureanhydrid und Essigsaure zersetzt werden soll. Diese Voraussetzung ist, wie Vf. in der vorliegenden Mitteilung ausführt, unhaltbar, weil das Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäure auf Fumarsäure Maleïnsäure vor der Destillation bereits enthält. Der Vf. schlieſst nach Besprechung eines neuen Versuches damit, daſs er annimmt, das Acetylchlorid scheide zuerst aus der Fumarsäure ein Molekül Wasser ab unter Bildung von Maleïnsäureanhydrid und verbinde sich dann mit der bei der Reaktion gebildeten Salzsäure zu Chlorsuccinylanhydrid. (Chem. N. **45.** 160—61. 14. [6.] April. London, Chem. Soc.)

H. J. H. Fenton, Über die *Umwandlung von Harnstoff in Cyanamid.* Es ist bekannt, daſs das Cyanamid bei der Behandlung mit verdünnten Säuren die Elemente des Wassers aufnimmt und in Harnstoff übergeht. Ferner giebt Ammoniumcarbamat durch Wasserverlust Harnstoff und andererseits Schwefelharnstoff, durch Verlust von Schwefelwasserstoff Cyanamid. Die direkte Entwässerung des Harnstoffes zu Cyanamid ist bis jetzt noch nicht gelungen. Der Vf. hat zu diesem Zwecke verschiedene Versuche mit wasserentziehenden Substanzen, wie: Phosphorsäure, Chlorcalcium etc. angestellt, allein ohne Erfolg. Beim Erhitzen des Harnstoffes mit metallischem Natrium trat heftige Reaktion ein: unter Wasserstoffentwickelung blieb ein löslicher Rückstand, welcher die charakteristischen Reaktionen des Cyanamids gab, nämlich mit Silbernitrat einen gelben, in kaltem Ammoniak unlöslichen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag und mit Kupfersalzen einen schwarzen Niederschlag. Der gelbe Silberniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das hierdurch erhaltene Produkt besaſs die Zusammensetzung des Cyanamids. Dasselbe würde aus dem Harnstoffe nach folgender Gleichung entstehen:

$$2CON_2H_4 + Na_2 = 2CN_2H_2 + 2NaHO + H_2.$$

Auch Ammoniumcarbamat und -carbonat geben bei der Behandlung mit Natrium Cyanamid. (Chem. N. **45.** 161. 14. [6.] April. London, Chem. Soc.)

Berthelot, Über die *Umwandlung des Kohlenstoffoxysulfides in Harnstoff und Schwefelharnstoff.* Der Vf. hat in den Annales de Chimie et de Physique [4.] **26.** 470 gezeigt, daſs das Kohlenstoffoxysulfid mit Ammoniak sich zu oxysulfocarbaminsaurem Ammonium verbindet, welches seinerseits durch einfache Elimination von Schwefelwasserstoff in Harnstoff übergeht:

$$C_2O_2S_2NH_3,NH_3—H_2S_2 = C_2H_4N_2O_2.$$

Diese Umwandlung ist bei Gegenwart von Metalloxyden sehr glatt. Verdampft man dagegen die wässerige Lösung des Salzes durch Erwärmen, so erhält man eine krystallinische Substanz, welche ein Gemenge von gewöhnlichem und von Schwefelharnstoffe ist:

$$C_2O_2S_2NH_3,NH_3—H_2O_2 = C_2H_4N_2S_2.$$

Auſserdem bildet sich etwas sulfocyansaures Ammonium. Dieses letztere bildet sich, wie man weiſs, aus seinen Isomeren durch den Einfluſs der Wärme. Der Schwefelharnstoff bildet sich mit dem gewöhnlichen Harnstoffe zugleich, sei es infolge der Existenz zweier isomeren Oxysulfocarbamate:

$$C_2O_2NH(H_2S_2),NH_3 \text{ und } C_2S_2NH(H_2O_2),NH_3,$$

sei es infolge zweier gleichzeitiger Reaktionen, gemäfs deren ein und dasselbe Oxysulfocarbamat an verschiedenen Punkten angegriffen wird und so entweder Wasser oder Schwefelwasserstoff abgiebt. (C. r. **94.** 1069—70. [17.*] April.)

Laurent Naudin, *Darstellung von Cymol. Einwirkung von Zinkstaub auf Dichlorterebenthen.* BARBIER und OPPENHEIM kündigten, indem sie von der Einwirkung des Broms auf Terpin sprachen, die Bildung von Cymol an; letzterer erhielt es ferner, indem er Brom direkt auf Terebenthin- oder Citronenöl unter starker Abkühlung darauf einwirken liefs. In folgender Weise gelingt die Darstellung auf sehr einfache und wenig kostspielige Weise. Läfst man langsam 2 Äq. trocknes Chlor durch 1 Äq. Terebenthen bei —15° einwirken, so entwickelt sich keine wahrnehmbare Menge von Chlorwasserstoff. Der Kohlenwasserstoff färbt sich schwach rosa, wird dick und geht in $C_{10}H_{16}Cl_2$ über. Eine geringe Temperaturerhöhung genügt, um eine Zersetzung in Cymol, $C_{10}H_{14}$, und in Salzsäuregas zu bewirken. Durch eine zweimalige Rektifikation über Natrium erhält man jenes mit dem Siedepunkte 175°. Die Darstellung läfst sich auch noch in folgender Weise abändern: Zwei Äquivalente Chlor läfst man von einem Äquivalent Terebenthen, worin man 4 p. c. Phosphortrichlorid gelöst hat, absorbieren. Wird das flüssige Gemenge dann auf 25° erwärmt, so entwickelt sich Chlorwasserstoff in sehr regelmäfsiger Weise. Hier dient das Phosphortrichlorid als Vermittler zwischen dem Chlor und dem Terebenthen. Es regelt die Einwirkung, indem es sich successive in Perchlorid verwandelt, welches sein Chlor an das Terebenthen abtritt und auf diese Weise wieder in Trichlorid übergeht. Nach vollendeter Reaktion wird das Produkt mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Eine Rektifikation ist nötig, um das Produkt frei von Chlor zu halten. Die Ausbeute an Cymol: 75 p. c. Was den obigen Körper $C_{10}H_{16}Cl_2$ betrifft, so wird derselbe bei 100° durch Spuren von Zinkstaub äufserst heftig zersetzt. Es entweichen grofse Mengen Chlorwasserstoff und als Rückstand bleibt ein Gemenge von Cymol und Diterebenthen im Verhältnisse von 38 : 56, wenn man 150 Dichlorid angewendet hatte. (Bull. Par. **37.** 110—11. 5. und 20. Febr.)

Kleine Mitteilungen.

Giefsen und Formen des Iridiums, von JOHN HOLLAND. Von dem Vf., der schon seit geraumer Zeit Iridium zur Herstellung der Spitzen von Goldfedern verwendet, ist neuerdings ein Verfahren zum Giefsen und Formen dieses letzteren Metalles, welches sich bekanntlich bis zur Stunde noch nicht hat ausziehen lassen, erfunden worden. Das Verfahren besteht darin, dem zur Weifsglühhitze gebrachten Erze Phosphor beizumengen und letzteren später mit Kalk bei Anwendung eines hohen Wärmegrades wieder zu eliminieren. Das Metall ist dem Stahle nicht unähnlich, jedoch härter; es leidet nicht durch Rost und Ätzen thut demselben keinen Abbruch. In einer vor kurzem im Ohio Mechanics' Institute gehaltenen Vorlesung gab DUDLEY an, eine Stange Iridium sei mit befriedigendem Erfolge an der Stelle der negativen Kohle beim elektrischen Lichte verwendet worden. Dieselbe brannte 60 Stunden lang ohne Gewichtsverlust oder irgend bemerkbare Formänderung. Das Iridium läfst sich im heifsen Zustande nicht hämmern, noch läfst es sich feilen. Dasselbe wird in geeignetster Weise geformt und dann gesägt oder mittels sich rasch drehender, mit Schmirgel und Wasser versehener Scheiben geschliffen. Die besagte Entdeckung wurde allgemein mit grofsem Interesse aufgenommen und es sind bereits verschiedene Verwendungen des Iridiums, abgesehen von dem elektrischen Lichte, in Vorschlag gebracht worden. In der bereits erwähnten Vorlesung erwähnte DUDLEY noch einige eingehende Versuche, die mit jenem Metalle augenblicklich im Laboratorium der Universität Cincinnati angestellt werden. (Österr. Ztschr. **29.** 678. 24. Dez. 1881.)

Über den Wert der schwefligen Säure als Desinfektionsmittel, von G. WOLFFHÜGEL. Die schweflige Säure nahm im letzten Jahrzehnt infolge der ihr von der Cholera-Kommission des Deutschen Reiches gewordenen Empfehlung unter den Desinfektionsmitteln eine bevorzugte Stellung ein. Da der ihr zuerkannte Wert in den letzten Jahren von mehreren Seiten in Abrede gestellt worden war, erschien dem Kaiserl. Gesundheitsamte eine von praktischen Gesichtspunkten ausgehende experimentelle Prüfung dieses Desinfektionsmittels besonders dringlich. Die Darstellung der schwefligen Säure durch Verbrennen von Stangenschwefel war zum Teil beanstandet worden wegen des leichten Erlöschens des brennenden Schwefels, zum Teil wegen der dadurch bedingten längeren Dauer und der Feuergefährlichkeit des Desinfektionsverfahrens. Man hatte früher die Verbrennung des Schwefels durch Zuhilfenahme von Schwefelfäden zwar begünstigt, jedoch dabei öfters einen Mifserfolg zu beklagen gehabt. Nach den Erfahrungen des Vf's. wird dieser Zweck besser durch Befeuchtung des Stangenschwefels mit Brennspiritus erreicht. Immerhin bleibt noch die verbrannte Schwefelmenge weit hinter der berechneten zurück, welche

nach Maſsgabe des im Raume vorhandenen Sauerstoffes zu schwefliger Säure verbrennen könnte. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daſs in dem auszuschwefelnden Raume die Verteilung der entwickelten schwefligen Säure auf die Luft, beziehungsweise auf das Hinzuströmen einer sauerstoffreicheren Luft zur Schwefelflamme nicht prompt genug erfolgt. Zahlreiche Versuche lassen erkennen, daſs in einem nahezu dicht schlieſsenden Raume (Glasglocke), in welchem die Mischung der Luft durch die freiwillige Ventilation nicht gefördert ist, nur ungefähr der dritte Teil der berechneten Schwefelmenge verbrennt, während in minder dicht schlieſsenden Räumen (Zimmern) gegen 40 p. c. derselben in schweflige Säure übergeführt werden. Für die Beurteilung des Desinfektionsmittels läſst sich aus dieser Thatsache folgern, daſs man in dicht schlieſsenden Schwefelungskammern einen höheren Gehalt als 6,5 Volumproz. SO_2 gar nicht erreicht; ferner, daſs man aus der in einem Zimmer verbrannten Menge Schwefel selbst nicht annähernd die Höhe des angewandten Schwefligsäuregehaltes schätzen kann, weil ein Teil durch freiwillige Ventilation zu Verluste geht.

Die Wärme, welche sich bei der Darstellung der schwefligen Säure aus Stangenschwefel entwickelt, vermehrt zwar die Verluste durch freiwillige Ventilation, aber sie begünstigt auch die Verteilung der schwefligen Säure im Raume, indem nachgewiesener Maſsen durch Wärmeströmung die Mischung der Luft mehr gefördert wird, als durch mechanische Luftströmungen. Da die Anwendung des Brennspiritus in genügendem Maſse dem vorzeitigen Erlöschen des Schwefels vorbeugt und die Verbrennung beschleunigt, sowie andererseits sich eine Feuersgefahr durch Befolgung der Kautelen von Pettenkofer vermeiden läſst, liegt nach des Vf's. Ansicht kein Bedürfnis vor, das theuere Darstellungsverfahren mit Schwefligsäureanhydrid zu empfehlen.

Da aus der Menge des verbrannten Schwefels in Desinfektionsversuchen auf die Höhe des Gehaltes an schwefliger Säure im Raume nicht geschlossen werden darf, waren Bestimmungen des Gases in der Luft erforderlich. Dieselben erschienen überdies wünschenswert, um über die Verteilung des Gases an den verschiedensten Stellen des Versuchszimmers einen Aufschluſs zu erhalten. Ferner sollten Bestimmungen der schwefligen Säure an den Desinfektionsobjekten vorgenommen werden, um zu ermitteln, ob das Desinfektionsmittel auch in das Innere derselben eindringe. Das Aufsuchen einer geeigneten Methode war Gegenstand einer besonderen Arbeit von B. Proskauer (Beiträge zur Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft, Mitteilungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes S. 283). Die Anwendung von Natriumdicarbonatlösung und die darauf folgende Titrierung mit Jodlösung hat sich bei diesen Versuchen als durchaus unbrauchbar erwiesen; es bewährte sich nur das Verfahren der Absorption, resp. die Oxydation in einer mit Salzsäure angesäuerten Chamäleonlösung und die nachherige Gewichtsanalyse.

Auch zu einer annähernden Schätzung der in Gegenstände eingedrungenen schwefligen Säure wurde die gleiche Methode in der Weise benutzt, daſs in die Desinfektionsobjekte Gegenstände (z. B. in Hedeballen, Flanellstreifen) eingelegt, welche nachweislich frei von schwefliger Säure und Schwefelsäure waren, und in diesen die Mengen des eingedrungenen Gases bestimmt wurden.

Die Bestimmung der schwefligen Säure in verschiedenen ausgeschwefelten Räumen ergab gewaltige Unterschiede zwischen dem gefundenen und berechneten Gasgehalte. Es wurden bis 92 p. c. zu wenig gefunden. Dieser Unterschied wächst mit der Dauer des Versuches, variiert je nach dem Versuchsraume und wird durch Undichtigkeiten der Umschlieſsungen und durch andere Ursachen bedingt. Als die anderen Ursachen bezeichnet der Vf. die Bildung von Schwefelsäure und die Absorption des Gases seitens der Umschlieſsungen des Versuchsraumes und der in demselben befindlichen Gegenstände. Vf. erörtert die Bedeutung dieser beiden Erscheinungen für die Wirksamkeit des Desinfektionsmittels und deutet dieselben als wesentliche Bedingungen des Vorganges der Desinfektion, deren Beschränkung die Wirksamkeit der schwefligen Säure beeinträchtigen könnte. Dagegen ist er gegenüber den Verlusten durch freiwillige Ventilation der Meinung, daſs man darauf verzichten sollte, Gegenstände wie Betten, Wäsche, Kleider, Möbels u. dergl. in gewöhnlichen Zimmern desinfizieren zu wollen, sondern vielmehr deren Ausschwefelung in eigens hergerichteten, möglichst dichten Räucherkammern vornehmen sollte.

Die Verteilung des Gases in der Luft der Versuchsräume wurde im allgemeinen nach allen Richtungen hin gleichmäſsig gefunden. Aber es wurden doch in zwei von neun Fällen Differenzen im Gasgehalte bis zu drei Volumprozenten zwischen der Decke und dem Boden beobachtet, deren Vorkommen in der Desinfektionspraxis, wenn nicht ein Überschuſs von schwefliger Säure entwickelt wäre, schon an und für sich den Desinfektionserfolg illusorisch machen müſste. Der Kalkbewurf der Wände der Versuchsräume hatte die schweflige Säure in ungleichem Maſse aufgenommen, desgleichen war die Verteilung des Gases auf die Desinfektionsgegenstände und das Eindringen in dieselben sehr ungleichmäſsig. Es wurden nicht allein Unterschiede nach der Beschaffenheit der letzteren, sondern auch nicht unbeträchtliche Differenzen bei Objekten der gleichen Art gefunden. In dünne und sehr durchlässige Objekte, wie Briefen, Kleider etc. dringt das Gas reichlich ein, dagegen gelangt von demselben bei einem mittleren Gehalte und der üblichen Versuchsdauer sehr wenig in das Innere von massigen und minder durchlässigen Körpern. Gröſsere Verkehrsgegenstände, wie Waarenballen u. dergl. können daher ohne Lösung der Verpackung und Ausbreiten des Inhaltes in der Räucherkammer nicht ausgeschwefelt werden. Da diese Bedingung

praktisch nicht durchführbar ist, eignet sich die schweflige Säure von vornherein nicht zur Desinfektion von größeren Verkehrsgegenständen. Aber auch bei Anwendung des Gases in Wohn- und Krankenräumen, sowie auf Schiffen darf höchstens erwartet werden, daſs dasselbe die oberflächlich gelegenen Schichten der Umschlieſsungen des Raumes und der in demselhen enthaltenen Gegenstände trifft.

Man hatte bisher der schwefligen Säure die gute Eigenschaft zuerkannt, daſs dieselbe die Infektionskeime vernichtet, ohne auch nur im mindesten die Träger derselben, die Desinfektionsgegenstände, in ihrer Integrität anzugreifen. In der That sprechen die Erfahrungen dafür, daſs das Gas die damit behandelten Objekte, wenn es ohne künstliche Befeuchtung derselben mit einem Gehalte unter 3 Volumproz. angewandt wird, nicht beschädigt. Seit man aber sich der Meinung zuneigt, daſs die schweflige Säure ähnlich wie beim Bleichungsprozeſs zur Äuſserung einer desinfizierenden Wirkung des Wassers bedürfe, ist diese Unschädlichkeit der schwefligen Säure in Frage gestellt. Die vorliegenden Beobachtungen haben dargethan, daſs das Befeuchten der Objekte mit Wasser, in welcher Weise es auch geschehen mag, schon bei geringeren Konzentrationsgraden der schwefligen Säure, wahrscheinlich durch Begünstigung der Oxydation derselben, im Stande ist, zu einer Verletzung der Integrität der Desinfektionsgegenstände zu führen.

Die Wirkung der schwefligen Säure auf Infektionskeime wurde an verschiedenen Pilzformen und insbesondere an Spaltpilzen geprüft, unter Beachtung des Schwefligsäuregehaltes im Versuchsraume und der Aufnahme dieses Gases seitens der Desinfektionsobjekte, in welche niedere Organismen eingelegt waren. Die Kulturen geschahen unter Beachtung aller Kautelen nach den von R. Koch angegebenen Methoden. Das Ergebnis dieses Teils der vorliegenden Arbeit war folgendes:

Die obenerwähnten aus Bestimmungen der schwefligen Säure gewonnenen Erfahrungen über das ungenügende Eindringen des Gases wird durch das Verhalten der Mikroorganismen vollkommen bestätigt.

Der Wassergehalt vermag unter Umständen die desinfizierende Kraft des Gases merklich zu begünstigen, und zwar vermutlich entweder durch Förderung des chemischen Vorganges der Wirkung der schwefligen Säure, oder Steigerung des Absorptionsvermögens der Objekte oder durch Lockerung von Krusten und Borken, welche Ansteckungsstoffe enthalten, oder durch Vorbereitung der zu tötenden Mikroorganismen zur besseren Aufnahme des Gases. Das Wasser bietet aber als Hilfsmittel beim Verfahren keine sichere Gewähr für bedingungslose Unschädlichmachung von Ansteckungsstoffen. Das Gas ist im Stande zwar schon bei geringer Konzentration niedere Organismen, welche die Dauerform noch nicht angenommen haben, rasch und sicher zu tödten, aber nur dann, wenn dieselben im Desinfektionsobjekt so oberflächlich gelagert sind, daſs die schweflige Säure in hinreichendem Maſse an sie herandringen kann. Gegenüber solchen Organismen, welche sich im Zustande der Dauerform befinden, ist, wenn sie trocken sind, selbst ein hoher Gehalt an schwefliger Säure unwirksam. Die Befeuchtung des Dauersporen enthaltenden Materials unterstüzt zwar die Einwirkung des Gases, jedoch nur in höchst beschränktem Maſse. Die Entwickelungsfähigkeit der Dauersporen wird auch im befeuchteten Zustande nicht beeinträchtigt, selbst nicht durch ein vierundzwanzigstündiges Einlegen in einen dichtschlieſsenden Raum, der 5 Volumproz. SO_2 enthält. (Mitt. d. k. Gesundheits-Amtes 1. 188; Pharm. C.-H. 22. 497—500. 10. Nov.)

Inhalt: Alexejeff, V., Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten 328. — Bauer, Über Dextran 331. — Berthelot, Verb. des freien Wasserstoffes mit Äthylen 330; Umwandl. des Kohlenstoffoxysulfides in Harnstoff und Schwefelharnstoff 333. — Berthelot und Ogier, Spez. Wärme der Untersalpetersäure 321. — Berthelot und Vieille, Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in Gasen 324 — Brügelmann, G., Ermittelung des spez. Gewichtes 328. — Carnelley, Th., Einfluſs der Atomlagerung auf die physikal. Eigenschaften der Verbb. 326. — Chappuis, J., Absorptionsspektrum des Ozons 323; Absorptionsspektrum der Übersalpetersäure 323. — Dutt, U. K., Prismenformel des Benzols 332. — Fenton, H. J. H., Umwandl. von Harnstoff in Cyanamid 333. — Holland, J., Gieſsen und Formen des Iridiums 334. — Isambert, Ammoniumdisulfhydrat und Cyanammonium 324. — Kelbe, W., und C. Warth, Capronsäure im Harzöle 331. — Kolbe, H., Gegen Ladenburg 328. — Krüss, H., Spektralspalt 324. — Ladenburg, A., Gegen Kolbe 328. — Le Bel, J. A., Geometrische Formeln der Malein- und Fumarsäure 332. — Ljubavin, N., Über Valeridin 331. — Maquenne, L., Einwirk. von Ozon auf die Kohlenwasserstoffe 329. — Millot, A., Oxydationsprodukte der Kohle durch Elektrolyse 329. — Naudin, L., Darst. von Cymol 334. — Perkin, W. H., Einwirk. von Acetylchlorid auf Fumarsäure 333. — Romburgh, P. van, β-Chlorpropylidenchlorid 330. — Sarrau, E., Zusammendrückbarkeit der Gase 321. — Spring, W., und C. Winssinger, Einw. von Chlor auf Sulfonverbb. und organ. Oxysulfide 329. — Thomsen, J., Benzol, Dipropargyl und Acetylen. Konstitution des Benzols 332. — Thomsen, Th., Optisches Drehungsvermögen der Äpfelsäure und ihrer Salze 331. — Tommasi, D., Elektrolyse des destillierten Wassers 321; Elektrolyse 322. — Villier, A., Tetranitroäthylenbromid 330. — Wolffhügel, G., Schweflige Säure zur Desinfektion 334.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 22. **Chemisches Central-Blatt.** 31. Mai 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Mailfert, *Untersuchungen über das Ozon.* Der Vf. hat Ozon auf verschiedene organische Substanzen, metallische Oxyde und Sulfide und auf Salze folgender Metalle einwirken lassen: Quecksilber, Silber, Palladium, Kobalt, Nickel, Blei, Mangan, Chrom, Wismut und Eisen. Auf die Beschreibung der Resultate sei hiermit verwiesen. (C. r. **94**. 860—63. [27.*] März.)

De Forcrand, Über das *Hydrat des Schwefelwasserstoffes.* WÖHLER hat im Jahre 1840 (LIEB. Ann. **33**. 125 u. **85**. 376) die Existenz des Schwefelwasserstoffhydrates angegeben, welches er erhielt, indem er in sehr starken Glasröhren Wasserstoffsupersulfid mit Wasser erhitzte. Die krystallisierte Verbindung, welche sich hierbei bildet, entsteht unter einem Drucke von 17 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur und zerfällt bei +30°. Der Vf. hat diese Versuche mit dem CAILLETET'schen Apparate wiederholt; gasförmiger Schwefelwasserstoff wurde mit wenig Wasser in ein Kompressionsrohr gebracht und bei verschiedenen Temperaturen die Drucke gemessen, unter denen die Krystalle sich zu bilden und wieder zu verschwinden beginnen. Folgendes sind die Beobachtungen:

Temperaturen	Druck in Atmosphären	Temperaturen	Druck in Atmosphären	Temperaturen	Druck in Atmosphären
+0,5°	1,1	+11,8°	3,5	+23°	9,2
+2°	1,4	+14,5°	4,25	+25°	11
+5°	1,7	+17,5°	5,8	+28,5°	16
+9°	2,5	+19,8°	7,1		

Bei 29° werden die Krystalle bei einem Drucke von 23 Atm. und bei +30° unter einem Drucke von 50 Atm. zerstört. Diese Zahlen sind unabhängig von den relativen Mengen Wasser und Schwefelwasserstoff. Es folgt hieraus, daſs das Schwefelwasserstoffhydrat von 29 und 30° an selbst unter sehr hohem Drucke zerstört wird; übrigens verschwindet, wenn man bei dieser Temperatur den Druck über 23 Atm. steigert, das Gas vollständig und die Röhre enthält nur noch zwei Flüssigkeiten, welche sich nicht mischen und die sehr stark komprimiert werden können, ohne sich zu verbinden. Das Hydrat besitzt also keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern eine Art von kritischem Zersetzungspunkte, der bei +30° liegt. Andererseits beobachtet man dabei Temperaturen zwischen 0 und +25°, der zur Entstehung der Verbindung notwendige Druck ist relativ niedrig und weit unterhalb der Tension des flüssigen Schwefelwasserstoffes. Bei 0° übersteigt er kaum 1 Atm. Das Schwefelwasserstoffhydrat ist demnach beständiger als viele ähnliche Verbindungen, die unter gleichen Bedingungen mit anderen Gasen erhalten werden. Auch kann man groſse Quantitäten davon darstellen und in geschlossenen Röhren aufbewahren. Der Vf. beschäftigt sich gegenwärtig damit, die Zusammensetzung zu bestimmen. Nach

seinen vorläufigen Versuchen scheint diese etwa HS + 15 HO zu sein, doch ist es schwer, bei so unbeständigen Verbindungen einen Überschuſs von Wasser zu vermeiden. (C. r. **94**. 967—68. [3.] April.)

R. S. Tjaden-Moddermann, *Reinigung der Schwefelsäure durch Krystallisation*. Vf. läſst eine angemessen verdünnte Säure ausfrieren und trennt die Krystalle von der Mutterlauge durch Zentrifugieren in einem geeigneten Apparate. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 218—19. April. [Dez. 1881.] Groningen.)

V. Lewes, *Einwirkung von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kaliumhydrat auf Kaliumtetra- und -pentathionat*. Kaliumamalgam wirkt auf das Tetrathionat reduzierend und giebt Hyposulfit; ist es im Überschusse, so wird auch etwas Sulfid gebildet; ähnliche Produkte entstehen aus Pentathionat. Schwefelwasserstoff giebt mit Tetrathionat Hyposulfit und scheidet Schwefel ab. Kaliumhydrat bildet mit Pentathionat Hyposulfit, Sulfit und Schwefel; mit Tetrathionat Sulfit und Hyposulfit. Fast alle diese Reaktionen wurden quantitativ verfolgt. (Chem. N. **45**. 184. 28. [20.] April. London, Chem. Soc.)

Rud. Weber, Über das *Verhalten des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten*. Auf diesem Wege gewann Vf. eine Verbindung von der Formel $TeSO_3$, welche einer früher von ihm beschriebenen (**76**. 210) dargestellten Selenverbindung, $SeSO_3$, analog zusammengesetzt ist. Sie erteilt einer an Anhydrid reichen Schwefelsäure eine prachtvolle amethystrote Farbe und ist also jedenfalls die Ursache der schon von Müller von Reichenstein beobachteten Thatsache, daſs das Tellur, wenn es sich in Vitriolöl auflöst, letzteres rot färbt. (Journ. prakt. Chem. **25**. 218—24. Mitte April. [März.] Berlin.)

W. Ramsay, Über das *Atomvolum des Jods*. Vf. hat das Atomvolum des Jods beim Siedepunkte bestimmt. Die Versuche waren schwierig wegen der Undurchsichtigkeit der Joddämpfe. Er erhielt im Mittel von vier Bestimmungen 36,69 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,7749. Die Zahlen, welche sich aus den Versuchen von Kopp und von Thorpe aus den Molekularvolumen der Jodverbindungen ergaben, sind 37,2, resp. 36. Vf. betrachtet es demnach als erwiesen, daſs die Elemente in den Verbindungen dasselbe Volum einnehmen, als im freien Zustande. Folgende Elemente besitzen im freien, resp. im verbundenen Zustande das Molekularvolum: Brom 27,13, resp. 28,1; Jod 36,69, resp. 36,6; Schwefel 21,6, resp. 22,6; Phosphor 20,9, resp. 20,7. (Chem. N. **45**. 183. 28. [20.] April. London, Chem. Soc.)

Rud. Weber, Über das *Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten*. (Journ. prakt. Chem. **25**. 224—31. Mitte April. [März.] Berlin.)

P. Hautefeuille und **J. Chappuis**, Über die *Übersalpetersäure*. Wenn man Ozon durch Elektrisieren trockener Luft erzeugt, so ist dasselb eimmer, wie die Vff. gezeigt haben, mit Übersalpetersäure gemischt. Die Bildung desselben ist wie die des Ozons begrenzt, und das einer gegebenen Temperatur entsprechende Maximum kann durch Verminderung des Druckes fixiert werden. Auſser dieser Analogie mit dem Ozon zeigt sich noch die weitere, daſs man während der Wirkung des elektrischen Effluviums auch bei der Übersalpetersäure ein ähnliches Zurückgehen beobachtet wie beim Ozon. Sobald die Säure die der Temperatur entsprechende Maximalspannung angenommen hat, wird sie durch die elektrischen Entladungen rasch in Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzt, was sowohl durch plötzliche Druckverminderung als auch Rotfärbung des Gases erkannt wird. Diese Zersetzung bewirkt auch ein Zurückgehen des Ozons, welches gleichzeitig entstanden ist, selbst wenn der Druck des Sauerstoffs in dem Gemenge mehr als 0,100 m beträgt. Diese Zerstörung des Ozons wird offenbar durch die Wärmeentwickelung bewirkt, die durch die Zersetzung der Übersalpetersäure hervorgebracht wird. Es tritt aber dabei nicht immer eine neue Druckverminderung ein, ein Zeichen für beginnende Wiederbildung der Produkte. Das gasförmige Gemenge, dessen Zusammensetzung sich nicht sehr von der der Übersalpetersäure entfernt, und dessen Druck ungefähr 0,760 m beträgt, enthält nach dem Zurückgehen ein stark gefärbtes Gas, welches selbst durch lange andauernde Entladung nicht wieder entfärbt werden, und in dem man keine neue Druckverminderung hervorbringen kann. Dieser eigentümliche Umstand hängt wahrscheinlich mit der ganz besonderen Art der Entladung zusammen, welche man in Gasgemengen beobachtet, in denen die Untersalpetersäure eine sehr groſse Spannung besitzt. Die periodischen Oscillationen, welche eine Wiederbildung der Übersalpetersäure auf Kosten der nitrosen Dämpfe anzeigen, treten immer dann ein, wenn die Spannung dieser Dämpfe sehr schwach ist.

Hiernach ist nicht zu hoffen, daſs man auf diesem Wege aus einem gegebenen Gemenge von Sauerstoff und Untersalpetersäure mehr als eine nur sehr schwache Spur Übersalpetersäure wird erzeugen können. Die verhältnismäſsig gröſste Menge für bestimmte Druck- und Temperaturverhältnisse läſst sich leicht finden, wenn man die Untersalpetersäure bestimmt, welche durch das Zurückgehen infolge lange fortgesetzter Entladungen gebildet ist. Sie beträgt ungefähr 30 p. c. bei 15° und 0,600 m Druck. Es

läßt sich überdies konstatieren, daß die Zusammensetzung des Gasgemenges wenig Einfluß auf die Menge der gebildeten Säure hat, so lange jenes 4—8 Vol. Sauerstoff auf 2 Vol. Stickstoff enthält, während man durch die Erniedrigung der Temperatur von 25 auf 5° den Gehalt an Säure ungefähr im Verhältnis von 4:5 steigern kann. Es ist demnach vorteilhaft, die Versuche bei niedriger Temperatur auszuführen, und außerdem darf man die Elektrisierung nicht bis zur Wiederzersetzung der Übersalpetersäure fortsetzen. In gut konstruierten Apparaten, bei denen die ganze Gasmenge dem Einfluß des Effluviums ausgesetzt war, betrug die Zeit, welche bis zum ersten Auftreten der nitrosen Dämpfe verging, ungefähr zwischen 45—60 Minuten. Bei weniger gut konstruierten Apparaten waren 1—2 Stunden hierzu nötig. Man kann den Vorgang der Bildung der Übersalpetersäure mit Hilfe ihres Absorptionsspektrums gut verfolgen. Die Vff. bringen zu diesem Zwecke zwischen einer Gasflamme und dem Spektroskop eine horizontale Röhre von 0,20 m Länge an, welche durch zwei andere Röhren mit dem ringförmigen Raum der Ozonisationsröhre so verbunden ist, daß das durch die Entladungen erwärmte Gas kontinuierlich durch die horizontale Röhre, welche gewissermaßen als Kühlrohr dient, abströmt. Die Gasmenge, welche darin enthalten ist, beträgt ungefähr $^1/_5$ der ganzen Menge. Auf diese Weise geht die Bildung der Übersalpetersäure sehr langsam von statten, und ebenso wird auch die Wiederzersetzung verzögert. Das charakteristische Spektrum der Übersalpetersäure läßt sich etwa eine Stunde lang beobachten, dann wird es, wenn man den Versuch längere Zeit fortsetzt, durch das der Untersalpetersäure ersetzt. Wenn man übrigens erwägt, daß die Übersalpetersäure sich leicht in Salpetersäureanhydrid und Sauerstoff zersetzt, sobald sie dem Einfluß des Effluviums entzogen ist, so sieht man ein, daß man diese Zersetzung nur dann vermeiden kann, wenn man ein Gasvolum, welches nicht größer als der ringförmige Raum des Apparates ist, elektrisiert, weil dies die einzige Bedingung ist, unter der diese so äußerst unbeständige Verbindung Bestand hat. (C. r. **94**. 1111—14. [17.*] April.)

Heinr. Goldschmidt, Über *Phosphorpentasulfid*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 303—4. 27. [15.] Febr. Zürich.)

T. E. Thorpe und **S. Dyson**, Über *Einwirkung von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat*. Die Vff. hofften durch diese Reaktion zu einem gemischten Anhydrid von dem Typus des Salpetersäureanhydrids zu gelangen, in welchem ein Teil des Sauerstoffes durch Schwefel ersetzt wäre, allein es bildete sich kein Körper dieser Art, die Reaktion verlief vielmehr nach der Gleichung:

$$PSCl_3 + 4AgNO_3 = Ag_3PO_4 + AgCl + SO_2 + 2NOCl + N_2O_4.$$

Die kondensierten Produkte vereinigten sich dann nachträglich zu $S_2O_5(NO_2)_2$. (Chem. N. **45**. 184. 28. [20.] April. London, Chem. Soc.)

Carl Hell und **Fr. Urech**, Über eine *neue Verbindung des Kohlenstoffes mit Schwefel und Brom*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 273—79. 27. [13.] Febr. Stuttgart.)

Jacquelain, Über die *Darstellung reiner Kohle zur elektrischen Beleuchtung*. Für den genannten Zweck kommt es darauf an, eine Kohle darzustellen, welche frei von mineralischen Substanzen ist. Hierzu giebt es drei Wege: 1. Einwirkung von trockenem Chlor bei heller Rotglühhitze; 2. Einwirkung von schmelzendem Kali oder Natron und 3. Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure durch längeres Eintauchen. Der erste Weg eignet sich für die Reinigung fein verteilter Kohle und liefert, wie Dumas bei seinen Untersuchungen über das Äquivalent des Kohlenstoffes gezeigt hat, ein sehr reines Produkt. Das Silicium, Aluminium und Magnesium, sowie die alkalischen und Metalloxyde, welche in der Kohle vorhanden sind, verwandeln sich in flüchtige Chloride, und der in der Kohle noch vorhandene Wasserstoff geht in Salzsäure über. Das Verfahren ist aber, wenn es sich um die Reinigung voluminöser Massen von Retortenkohle handelt, umständlich. Um die Arbeit zu erleichtern, läßt Vf. zuerst trockenes Chlor mindestens 30 Stunden lang auf einige Kilogramm in dünne prismatische Stücke zerschnittene Retortenkohle einwirken, während man die Temperatur auf helle Weißglühhitze steigert. Durch diese erste Operation bilden sich innerhalb der Kohle zahlreiche kleine Hohlräume, welche wieder ausgefüllt werden müssen, damit die ursprüngliche Dichtheit, Leitungsfähigkeit und geringe Verbrennlichkeit wieder hergestellt werden. Man erreicht dies durch die carburierende Einwirkung der Dämpfe eines Kohlenwasserstoffes bei Weißglühhitze, welche Operation man 5—6 Stunden lang in einem Cylinder von sehr schwer schmelzbarer Masse fortsetzt. Die Verwendung des Kohlenwasserstoffes (schweres Teeröl) in Dämpfen muß langsam geschehen, damit die Zersetzung erst bei möglichst hoher Temperatur erfolge und innerhalb der Kohle eine möglichst reichliche Abscheidung von Kohlenstoff stattfinde; anderenfalls bedecken sich die Kohlenstoffe äußerlich mit einer Schicht sehr harter Kohle, wodurch sie sämtlich zu einer kompakten Masse zusammengedrückt werden, die zu nichts mehr gebraucht werden kann.

Die Behandlung der Kohlenstäbchen mit schmelzendem Natriumhydrat (mit 3 Äq. Wasser) ist weniger umständlich: die Kieselsäure und Thonerde verwandeln sich dabei in alkalisches Silicat und Albuminat, welche beide nebst dem infiltrierten Natriumhydrat durch Waschen mit heifsem destilliertem Wasser entfernt werden. Durch darauf folgendes Waschen mit verdünnter, heifser Salzsäure lassen sich das Eisenoxyd und die erdigen Massen extrahieren; endlich entfernt man die Salzsäure durch länger fortgesetztes Waschen mit destilliertem, heifsem Wasser.

Die einfachste Reinigung dürfte aber die Behandlung der Retortenkohle mit Fluorwasserstoff sein. Man legt die Stäbchen in eine Säure, welche mit ihrem zweifachen Gewichte Wasser verdünnt und in einem Bleigefäfse enthalten ist, worin man sie bei einer Temperatur von 15—25° 24—48 Stunden lang läfst. Nachdem dies geschehen ist, wäscht man mit reichlichen Mengen destilliertem Wasser, trocknet die Stäbchen und unterwirft sie einer nachträglichen Karburation von 3—4 Stunden. (C. r. **94.** 873—76. [37.*] März.)

Ilosvay, Über einige *physikalische Eigenschaften des Kohlenstoffoxysulfides.* Der Vf. bestimmte den Ausdehnungskoëffizienten und erhielt für 1 + 100 *α* bei konstantem Volum im Mittel 1,37317 und bei konstantem Drucke im Mittel 1,37908. Die Verflüssigung wurde im Cailletet'schen Apparate bewirkt und zwar trat sie für die in der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen bei dem daneben stehenden Drucke ein:

Temperaturen	Druck in Atmosphären	Temperaturen	Druck in Atmosphären	Temperaturen	Druck in Atmosphären
0°	12,5	17,0°	21,5	69,0°	65,0
3,8°	15,0	39,8°	44,0	74,6°	74,0
10,7°	17,5	41,2°	45,0	85,0°	80,0
12,0°	19,6	63,0°	59,0		

Der kritische Punkt liegt bei 105°. Das flüssige Kohlenstoffoxysulfid ist farblos, sehr beweglich, stark lichtbrechend. Läfst man es sich rasch verdunsten, so scheiden sich kleine Flocken ab, welche einige Augenblicke bestehen bleiben. Wird der Druck langsam vermindert, so bewirkt die starke Temperaturerniedrigung, welche infolge der Dampfbildung eintritt, Änderung der Dichtigkeit und rasche Strömungen innerhalb der Flüssigkeit, welche wegen des starken Lichtbrechungsvermögens eine äufserst brillante Erscheinung darbieten. Das flüssige Kohlenstoffoxysulfid löst Schwefel, mischt sich mit Alkohol und Äther, aber nicht mit Wasser und nicht mit Glycerin. Diese Resultate zeigen, dafs das Kohlenstoffoxysulfid bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure in der Mitte steht. Auch ergiebt sich, dafs der Ausdehnungskoëffizient dieses leicht koërziblen Gases gröfser ist als diejenigen, welche man früher für inkoërzible Gase hielt. (Bull. Par. **37.** 294—96. Paris, Soc. Chim.)

L. Claisen und **F. E. Matthews,** *Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Cyanwasserstoff.* Mischt man konzentrierte Cyanwasserstoffsäure mit ihrem gleichen Volum alkoholfreiem Essigäther und leitet Salzsäure hindurch, während man das Gefäfs durch eine Kältemischung (Eis und Salz) kühlt, so wird das Gas rasch absorbiert und in drei bis vier Stunden hat sich ein nahezu festes Produkt gebildet. Diese krystallinische Masse wurde mit Essigäther gewaschen, getrocknet und analysiert und gab die Formel 2HCN + 3HCl. Bromwasserstoffsäure wirkt in ähnlicher Weise. Behandelt man diese Verbindung mit Alkohol, so entsteht Salzsäure, Äthylchlorid, Chlorammonium und das salzsaure Salz einer Base, $HC(NH)(NH_2)$. Vf. glaubt, dafs die durch Gautier erhaltene Verbindung identisch mit dem Körper 2HCN + 3HCl ist, da sich beide sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften als auch in ihren chemischen Reaktionen ganz ähnlich verhalten. Gautier gab bekanntlich seiner Substanz die Formel HCl + HCN. (Chem. N. **45.** 161. 14. [6.] April. London, Chem. Soc.)

Raoult, *Einwirkung von Ammoniakgas auf Ammoniumnitrat.* Im J. 1873 hat Divers der Royal Society zu London die Bildung eines flüssigen Körpers durch direkte Verbindung von Ammoniakgas mit Ammoniumnitrat mitgeteilt. In demselben Jahre machte der Vf., ohne irgend welche Kenntnis von diesen Untersuchungen zu haben, eine Mitteilung gleichen Inhaltes an die französische Akademie. Divers betrachtete die Flüssigkeit als eine einfache Lösung, Vf. dagegen als eine bestimmte Verbindung im Zustande der Dissociation. Troost hat nun in einer neueren Arbeit (S. 284) gezeigt, dafs in der Flüssigkeit in der That eine bestimmte chemische Verbindung von der Formel $2NH_4O,NO_5 + 3NH_3$ enthalten ist. Der Vf. giebt eine einfache Methode an, um dasselbe darzuthun. Dieselbe gründet sich auf folgende Erwägungen.

Wenn man einen festen dissociierbaren Körper bei gewöhnlichem Luftdrucke allmäh-

lich erwärmt und von Zeit zu Zeit wägt, so wird man, so lange die Temperatur unterhalb derjenigen ist, für welche die Dissociationsspannung des Körpers gleich dem atmosphärischen Drucke ist, keine Gewichtsabnahme wahrnehmen; sobald aber diese Temperatur überschritten ist, mufs der Körper rasch eine beträchtliche Menge Gas abgeben und dadurch eine plötzliche Gewichtsverminderung erfahren. Ist das Gas in dem Körper nur kondensiert oder gelöst, so würde die Gewichtsabnahme eine regelmäfsige und kontinuierliche sein. Diese Methode gestattet demnach zu entscheiden, ob ein Körper eine bestimmte chemische Verbindung ist oder nicht. Indem Vf. dieselbe auf die in Rede stehende Flüssigkeit anwendete, wobei der Druck der Atmosphäre (Ammoniakgas) 745 mm betrug, erhielt er folgende Resultate. In der oberen Zeile sind die Temperaturen verzeichnet und in der unteren diejenigen Ammoniakmengen, welche mit 100 g Ammoniaknitrat verbunden bleiben.

0°	6°	12°	18°	24°	30°
48,1	42,0	32,8	32,0	28,0	18,0 g.

Das Maximalgewicht des Ammoniaks vermindert sich also zwischen 0 und 12° rasch, bleibt dann zwischen 12 und 18° nahezu konstant und vermindert sich von neuem zwischen 18 und 30° rasch. Hieraus dürfte sich ergeben, dafs in der Flüssigkeit eine chemische Verbindung vorhanden ist, welche im Mittel 32,4 g Ammoniak mit 100 g Ammoniumnitrat verbunden enthält, was der Formel $2NH_4O,NO_5 + 3NH_3$ entspricht. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Troost vollkommen überein.

Hat man eine bei niedriger Temperatur mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit dieser Art, so kann man daraus die fragliche Verbindung leicht erhalten, indem man sie mit einem geringen Überschusse von fein gepulvertem Ammoniumnitrat schüttelt. Das Salz löst sich unter Temperaturerniedrigung in wenig Augenblicken und die Ammoniakmenge reduziert sich auf das Minimum. Versuche, in dieser Weise ausgeführt, haben gezeigt, dafs 100 g Ammoniumnitrat zur Verflüssigung bei 0° 35 g, bei 12° 33 g, bei 18° 31,5 g Ammoniak brauchen. Diese Zahlen sind nicht sehr von derjenigen entfernt (31,9 g), welche die obige Formel verlangt. Überdies zeigt sich, dafs das Ammoniumnitrat nicht sehr löslich in dieser Verbindung ist. (C. r. **94**. 1117—18. [17.*] April.)

H. E. Roscoe, *Studien über die Erdmetalle des Samarskits.* Im Jahre 1878 kündigte Delafontaine ein neues Metall im Samarskit an, welches er später Philippium nannte. Das charakteristische Salz desselben ist das Formiat, welches wohl ausgebildete rhombische Krystalle bildet und sich hierdurch allein, abgesehen von dem Atomgewichte, von dem Terbium und Yttrium unterscheidet. Das Terbiumformiat ist ein weifses Pulver, das Yttriumformiat leicht löslich und deliquescent. Der Vf. nahm für seine Untersuchungen 1500 g Samarskit in Arbeit; er erhielt schliefslich 60 g gemischte Oxyde, welche das Philippium, Terbium, Yttrium und Spuren von Erbium enthalten mufsten. Diese Oxyde wurden in die ameisensauren Salze umgewandelt und eine sehr ausgedehnte Reihe fraktionierter Fällungen vorgenommen, in der Hoffnung, zu dem reinen Philippium zu gelangen. Allein dies war gänzlich ohne Erfolg, da es nicht gelang, ein Oxyd mit dem unveränderlichen Molekulargewichte 122 zu erhalten. Die Zahlen schwankten stets zwischen dem Molekulargewichte des Terbins und der Yttererde. Folgendes Experiment aber mufs als entscheidend betrachtet werden. 3 g Terbin mit dem Molekulargewichte 147,9 und 3 g rohe Yttererde mit dem Molekulargewichte 101,4 wurden in die entsprechenden Formiate umgewandelt. Zwei Drittel von jedem dieser Salze wurden für sich gelöst, während das andere Drittel Terbiumformiat mit dem letzten Drittel des Yttriumformiates zusammen gelöst wurde. Man versetzte hierauf jede dieser drei Lösungen mit der gleichen Menge Alkohol und liefs sie gleich lange stehen. Die beiden ersten Lösungen gaben Krystalle von dem gewöhnlichen Aussehen des Terbium-, resp. Yttriumformiates, während die Lösung der gemischten Formiate rhombische Prismen abscheidet, die sich nicht von dem sogen. Philippiumformiate unterscheiden liefsen. Hieraus geht wohl hervor, dafs die Formiate des Terbiums und Yttriums fähig sind, zusammen zu krystallisieren und zwar in einer Form, welche dem Philippiumformiate zugeschrieben worden ist. (Chem. N. **45**. 184. 28. [20.] April. London, Chem. Soc.)

H. Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Chromosulfates.* Dieses Salz, $CrO, SO_3, 7HO$, wird entweder durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf pulverförmiges Chrom in der Wärme oder durch Zersetzung des Chromoacetates, resp. Chromocarbonates durch Schwefelsäure erhalten; dabei ist die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen. Man erhält es in schönen blauen Krystallen. Es besitzt ein sehr energisches Reduktionsvermögen und absorbiert an der Luft rasch Sauerstoff. Dabei erhöht sich die Temperatur und es bildet sich fast momentan ein grünlicher Brei. In essigsaurer Lösung reduziert es selbst die Essigsäure. Bei 100° löst es sich in der etwa achtfachen Menge

Wasser, in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Seine wässerige Lösung absorbiert rasch Stickoxyd und färbt sich damit braun.

Sie zeigt folgende Reaktionen: mit Kali und Natron schwarzer, im Überschusse des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag; mit Ammoniak: schwarzer, im Überschusse des Lösungsmittels löslicher Niederschlag; die Flüssigkeit wird blau. Kalicarbonate: rötlicher Niederschlag. Kaliumchromat: kastanienbrauner Niederschlag. Molybdänsaures Ammoniak: kastanienbrauner Niederschlag. Kupfersalze: ziegelroter Niederschlag. Goldchlorid: metallisches Gold. Schwefelwasserstoff: kein Niederschlag. Schwefelammonium: schwarzer Niederschlag.

Ein anderes Salz von der Zusammensetzung CrO,SO_3,HO wurde erhalten durch Mischung von Chromcarbonat oder -acetat in einem grofsen Überschusse von konzentrierter Schwefelsäure. Dieses Sulfat ist weifs, bildet sehr feine Krystalle, welche an der Luft beständiger sind, als die mit 7HO. In Berührung mit kleinen Mengen Wasser geht es in eine blaue Verbindung, $CrO,SO_3,7HO$, über und löst sich in mehr Wasser zu einer braunen Flüssigkeit. In der Rotglühhitze hinterläfst es einen Rückstand von Chromsesquioxyd unter Entwickelung von schwefliger Säure und Schwefelsäure. (Bull. Par. **37.** 296—98. 5. April. Paris, Soc. Chim.)

T. E. Thorpe: *Verhalten von Zink, Magnesium und Eisen als Reduktionsmittel für angesäuerte Ferrisalzlösungen.* Der Vf. hat die Bedingungen untersucht, welche die reduzierende Wirkung der genannten Metalle beschleunigen oder verzögern. Das Maximum der Wirkung erhält man mit einem gegebenen Gewichte Zink, wenn man eine konzentrierte Ferrisulfatlösung anwendet und den Gehalt an freier Säure möglichst verringert; höhere Temperatur begünstigt die Wirkung. Magnesium verhält sich unter verschiedenen Bedingungen ebenfalls verschieden, es ist aber in seiner Wirkung dem Zink untergeordnet. Bei Anwendung von Eisen wird die reduzierende Wirkung durch Temperaturerhöhung vermindert. (Chem. N. **45.** 184. 28. [20.] April. London, Chem. Soc.)

A. Ditte, *Einwirkung von Salzlösungen auf Zinnoxydul.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs das Zinnoxydulhydrat mit Alkalien Lösungen giebt, welche sich in der Wärme oder im Vakuum unter Abscheidung schwarzer Krystalle von wasserfreiem Oxyd zersetzen und dafs durch Kochen mit konzentrierter Kalilösung aus dem Oxydul Metall abgeschieden und ein alkalisches Stannat gebildet werde. Diese Beobachtungen sind ungenau und unvollständig. Bei 15° beobachtete Vf. folgendes.

Eine sehr verdünnte Kalilauge, mit überschüssigem Zinnoxydulhydrat in Berührung gebracht, löst dasselbe in geringer Menge auf; nach einigen Tagen erscheinen in dem weifsen Absatze schwarze Punkte, welche allmählich gröfser werden, und zuletzt wird das ganze Hydrat in dichte Krystalle des Anhydrids verwandelt, welche einen metallischen Reflex zeigen.

Eine konzentriertere Lösung (45 KOHO auf ein Liter Wasser) in der Kälte mit Zinnoxydulhydrat gesättigt und dann filtriert, verändert sich nach einigen Tagen nicht. Wenn sie durch Abdampfen oder im Vakuum konzentriert wird, so scheiden sich schöne Krystalle von zinnsaurem Kali ab. Eine Lösung, welche 85 KOHO auf ein Liter Wasser enthält, scheidet, nachdem sie mit Hydrat gesättigt ist, nach einigen Stunden schöne blauschwarze Blättchen von Anhydrid aus. Wenn, nachdem diese Abscheidung aufgehört hat, die Lösung filtriert und das Filtrat in der Wärme oder im Vakuum konzentriert wird, so erhält man Krystalle von zinnsaurem Kali. Das gleiche geschieht mit einer an Kali reicheren Lösung, sobald dieselbe weniger als 390 g Kaliumhydrat auf ein Liter Wasser enthält. Die Menge des abgeschiedenen wasserfreien Oxydes ist um so gröfser, je konzentrierter die Kalilauge innerhalb der genannten Grenze ist. Eine Lösung, welche 390—395 g KOHO auf ein Liter Wasser enthält, verhält sich ebenso, aber unter dem krystallisierten Oxyd findet man kleine graue Massen von metallischem Zinn. Eine sehr konzentrierte Kalilauge (1 Tl. KOHO auf 2 Tln. Wasser), mit Zinnoxydul gesättigt und filtriert, giebt nach Ablauf einiger Stunden einen reichlichen Absatz von krystallisiertem wasserfreiem Oxyd; hierauf treten bald weifse blattförmige Krystalle von metallischem Zinn auf, welche sich verästeln und sich allmählich vermehren, bis alles Oxyd verschwunden ist. Nach einigen Stunden findet man nur metallisches Zinn und Krystalle von zinnsaurem Kali an den Wänden des Gefäfses.

Unter Wiederholung und Vervielfältigung dieser Versuche fand man, dafs eine verdünnte Kalilösung bei 15° Zinnhydrat löst, welches sich bald in wasserfreies Oxyd verwandelt. Dieses, welches weit weniger löslich ist, scheidet sich in Krystallen ab, aber wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, kann die Lösung lange Zeit übersättigt bleiben. Doch selbst in diesem Falle löst sich einerseits, da die Flüssigkeit nicht in allen Punkten genau die gleiche Temperatur hat, allmählich etwas Hydrat auf, und andererseits scheidet sich Anhydrid ab, bis zuletzt nur dieses noch vorhanden ist. Das Hydrat löst sich um so besser, je konzentrierter die alkalische Lösung ist, und in demselben Mafse erfolgt

auch die Abscheidung des krystallisierten Anhydrids um so rascher und um so reichlicher. Bringt man die Lösung, bevor die Krystallabscheidung begonnen hat, in das Vakuum, so beobachtet man auch die Abscheidung von Anhydrid, aber diese ist nicht die Folge der Konzentration der Flüssigkeit, welche nur das Oxyd abgiebt, durch welches sie übersättigt ist. Wartet man, bis die Krystallisation vollendet ist, so wird durch weiteres Abdampfen, sei es im Vakuum, sei es in der Wärme, nur Kaliumstannat ausgeschieden.

Die Frage, woher dieses Salz rührt, beantwortet sich leicht, da man beobachtet, daſs ein Gemenge von Kalilauge und Zinnoxydul, wenn es bei Berührung mit Luft geschüttelt wird, rasch Sauerstoff absorbiert; unter Bildung von Stannat. Zuerst sättigt sich in der Kälte die Lösung mit Zinnhydrat und die geringe Menge Stannat, welche sich anfänglich abscheidet, wird durch Einwirkung des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffes gebildet; bald darnach wird das Hydrat zu Anhydrid und scheidet sich krystallinisch ab, worauf die Flüssigkeit beim Eindampfen alkalisches Stannat giebt. Aber in dem Maſse, wie das Kali konzentrierter wird, entwickelt es beim Lösen weniger Wärme, und wenn die Konzentration hinreichend groſs ist, damit das System SnO_2KO gelöst + Sn mehr Kalorien entwickelt als 2SnO + KO gelöst, so bildet sich Zinnsäure unter Abscheidung von Zinn. Die Reaktion ist, wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen läſst, langsam, weil die verschiedenen Schichten sich nur schwierig mengen; schlieſslich aber ist sie doch vollständig, alles Oxyd verschwindet, Zinn scheidet sich ab und Stannat, welches in einer konzentrierten Kalilösung sehr wenig löslich ist, scheidet sich in schönen Krystallen ab.

Was bei 15° geschieht, tritt auch bei jeder anderen Temperatur ein, nur mit dem Unterschiede, daſs die Spaltung des Oxyduls in Stannat und freies Metall bei einer um so geringeren Konzentration eintritt, je höher die Temperatur ist. Eine Lösung, welche 400 g KOHO auf 1 l Wasser enthält, schwärzt sofort das Zinnoxydulhydrat in der Kälte, und wenn man einige Augenblicke siedet, bedecken sich die Wände des Gefäſses mit einem Spiegel von metallischem Zinn.

Gewöhnlich nimmt man an, daſs das Zinnoxydulhydrat beim Kochen mit Ammoniak sich in olivenfarbiges Anhydrid verwandelt; allein dies tritt nicht nur nicht ein, sondern das Ammoniak verhindert im Gegenteil diese Umwandlung vollkommen. In der That kann man das Hydrat in einer gesättigten Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate stehen lassen, ohne daſs es sich verändert, und dies geschieht auch beim Sieden nicht, wenn man die Vorsicht beobachtet, das Ammoniak in dem Maſse, wie es abdampft, zu erneuern. In diesem Falle erfolgt weder eine Entwässerung des weiſsen Niederschlages noch die Abscheidung von Krystallen.

Wenn man eine Lösung von Chlorammonium mit Zinnoxydulhydrat mischt und in zwei Teile teilt, so scheidet sich aus der ersten Hälfte beim Sieden krystallisiertes Oxyd aus; die zweite Hälfte, mit Ammoniak versetzt, bleibt unverändert, so lange man das verdunstende Ammoniak wieder ersetzt; wenn aber das Ammoniak durch Sieden ausgetrieben wird, so erfolgt Krystallabscheidung und die Flüssigkeit wird schwach sauer. Dies geschieht bei der gebräuchlichen Darstellung des Zinnoxydulhydrates, wenn man Zinn in Salzsäure löst, überschüssiges Ammoniak zusetzt und kocht; allein es ist wohl zu beachten, daſs die Deshydratation erst beginnt, wenn das Ammoniak vollständig verjagt ist, und dann ist das Chlorammonium allein, welches wirkt, indem das Ammoniak das Zinnchlorür in dem Maſse, wie es sich bildet, wieder zersetzt, verhindert es die successiven Reaktionen, deren Folge die Deshydratation und die Krystallisation ist, und aus diesem Grunde verhindert es die genannten Erscheinungen, anstatt sie, wie man meint, zu begünstigen.

Es ergiebt sich hieraus, daſs die löslichen Basen sich in ihrer Einwirkung auf das Zinnoxydhydrat verschieden verhalten. Die einen (Kali, Natron, Baryt) lösen es und verwandeln es in krystallisiertes Anhydrid, womit weitergehende Wirkungen verbunden sind; die anderen, wie das Ammoniak, lösen das Hydrat nicht merklich und lassen es überhaupt unverändert. (C. r. **94**. 864—66. [27.*] März.)

A. Ditte, Über einige *Reaktionen der Zinnoxydulsalze*. Vf. beschreibt das Verhalten der Zinnoxydulsalzlösungen zu Silbernitrat, wobei Verbindungen, wie: $Sn_5O_{10}AgO$, $SnO_2AgO,2HO$ etc. entstehen. Die Verdünnung der Flüssigkeiten ist hierbei von Einfluſs. Auch mit Palladiumnitrat und Platinchlorid entstehen Doppelverbindungen:

$$Sn_5O_{10},PdO,4HO, \text{ resp. } Sn_5O_{10}PtO,4HO.$$

(C. r. **94**. 1114—17. [17.*] April.)

D. Tommasi, *Reduktion des Bromsilbers durch das Licht*. Der Vf. verteilte in einer groſsen Krystallisationsschale in 4 l Wasser etwa 30 g feuchtes, frisch gefälltes Bromsilber und setzte das ganze 3 Monate lang (August, September, Oktober) dem Sonnenlichte aus, indem er dafür Sorge trug, die Oberfläche des Bromsilbers von Zeit zu Zeit zu erneuern und das Wasser durch frisches zu ersetzen. Der braune Niederschlag wurde dann ge-

waschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab, dafs das Bromsilber etwa 2,30 p. c. verloren hatte. AgBr enthält 42,55 p. c. Br und das Produkt im Mittel 40,32; für Ag_2Br berechnet sich 27,00. Die Zersetzung war demnach eine ziemlich unbedeutende. (Bull. Par. **37**. 291—93. 5. April. Paris, Soc. Chim.)

Wolcott Gibbs, Über *Phosphor- und Arsenmolybdate*. Forts. v. S. 231. Vf. beschreibt wiederum eine neue Reihe solcher Salze und giebt dann eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Art. Hieran knüpft er generelle Betrachtungen über die Konstitution derselben. (Amer. Chem. Journ. **3**. 402—16. Febr.)

Walther Flight, *Verschiedene Bronzen und metallene Bildwerke, welche gröfstenteils aus dem Altertume stammen*. (Journ. Chem. Soc. **41**. 134—45. April; C.-Bl. 1882. 287.)

E. Reyer, *Hartbronze der alten Völker*. (Journ. prakt. Chem. **25**. 258—62. Mitte April. [März.] Graz.)

4. Organische Chemie.

M. Nencki, *Bemerkungen über zwei chemische Publikationen*. Dieselben sind gegen G. Fraude und gegen S. Damm und L. Schreiner gerichtet. (Journ. prakt. Chem. **25**. 268—71. Mitte April.)

N. Menschutkin, *Versuch einer Bestimmung des Reaktionswertes der Komponenten der Alkohole und Säuren*. II. Über den *Reaktionswert der Komponenten der Säuren*. (Forts. von 1881. 352). Versuche über die Ätherifikation verschiedener Fettsäuren, ferner der Hydrosorbinsäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Dimethylessigsäure, Methyläthylessigsäure, Crotonsäure, Zimmtsäure, Trimethylessigsäure, Dimethyläthylessigsäure, Sorbinsäure, Benzoësäure, Nitrobenzoësäure, p-Toluylsäure ergaben folgende Resultate, aus denen Vf. folgende allgemeine Gesetze ableitet.

1. Die Bildung einer Kette von Kohlenstoffatomen, also der Ersatz der Wasserstoffvalenz durch die Kohlenstoffvalenz in der Ameisensäure verursacht eine Verminderung der Geschwindigkeit der Ätherifizierung und eine Erhöhung von deren Grenze. Die Gröfse dieser Veränderungen wird durch folgende Sätze bestimmt.

2. Die Bildung einer Kette aus zwei Kohlenstoffatomen hat die kleinste Veränderung zur Folge, da in diesem Falle in der Essigsäure, $H_3C—CO_2H$, die drei Valenzen des einen Kohlenstoffatomes durch Wasserstoff gesättigt sind. Die Bildung einer Kette von mehreren Kohlenstoffatomen kann, von der Essigsäure ausgehend, verschiedenartig erfolgen.

3. Wird an dem einen Kohlenstoffatom der Essigsäure eine Wasserstoffvalenz durch eine Kohlenstoffvalenz ersetzt, wie es bei der Bildung der primären Säuren der Fall ist, so wird wiederum die Geschwindigkeit der Ätherifizierung vermindert und deren Grenze erhöht. Bei der Bildung der normalen primären Säuren wird auf jedes in die Kette eintretende Kohlenstoffatom die Grenze der Ätherifizierung regelmäfsig erhöht. So lange die Säure primär bleibt, sind mehrfache, sowie ringförmige Bindungen nur von untergeordnetem Einflusse.

4. Werden in dem einen Kohlenstoffatome der Essigsäure zwei Wasserstoffvalenzen durch zwei Kohlenstoffvalenzen ersetzt, so wird dadurch in den gebildeten sekundären Säuren die Geschwindigkeit der Ätherifizierung noch mehr vermindert und die Grenze noch mehr erhöht, und diese Veränderungen sind verhältnismäfsig intensiver, als die bei der Bildung primärer Säuren sich äufsernden. Das sub 3 von der Bildung der Kohlenstoffketten Gesagte trifft auch bei den sekundären Säuren zu.

5. Die Verminderung der Geschwindigkeit der Ätherifizierung, sowie die Erhöhung deren Grenze erreichen ihr Maximum, wenn alle drei Wasserstoffvalenzen des einen Kohlenstoffatomes der Essigsäure durch Kohlenstoffvalenzen ersetzt werden, wie es bei der Bildung der tertiären Säuren der Fall ist. Ob diese Säuren drei Ketten oder nur eine einzige mit ringförmigen Bindungen enthalten, ist von untergeordneter Bedeutung. (Journ. prakt. Chem. **25**. 193—203. Mitte April. [Ende Febr.] Petersburg.)

N. Menschutkin, Über den *Einflufs des Molekulargewichtes der Homologen auf den Verlauf der unvollständigen Reaktionen*. (Journ. prakt. Chem. **25**. 203—18. Mitte April. [Ende Febr.] Petersburg.)

Beverly S. Burton, Über die *Propylderivate und Zersetzungsprodukte des Acetessigesters: Darstellung von Monopropylacetessigester* (von Conrad) und von *Dipropylacetessigester*. Verseifung beider mit Kali. Dipropylessigsäure. Dipropylaceton. Einwirkung von Natriumamalgam auf Dipropylacetessigester. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Natriumdiäthylbetaoxybutyrat. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diäthyloxybuttersäure. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diäthylbetaoxybuttersäure. (Amer. Chem. Journ. **3**. 385—95. Febr. Inaugural-Dissert. Würzburg 1881.)

H. Moissan, *Darstellung und Eigenschaften der Chromoxydulsalze*. Chromchlorür, CrCl; Chromhydrochlorür, CrCl,6HO; Chrombromür, CrBr; Chromjodür, CrJ; Chromo-

sulfat, $CrO,SO_3,7HO$ und CrO,SO_3,HO; Chromocarbonat, CrO,CO_2; Chromophosphat, $3CrO,PO_5 + Aq$; Chromoacetat, $C_4H_3CrO_4HO$; Chromooxalat, $C_4Cr_2O_8,H_2O_2$. (Ann. Chim. Phys. [5.] **25**. 401—21; C.-Bl. 1881. 321. 439 und 1882. 229 und 341.)

J. Regnault und **E. Roux**, *Untersuchungen über die Bildung von Kohlenstoffoxychlorid in Chloroform.* Die Vff. sind damit beschäftigt, die Bedingungen zu studieren, unter denen diese Bildung von statten geht. Sie teilen einige vorläufige Resultate mit: durch den Reduktionsfunken wird in einem Gemenge von Chloroformdampf und Luft sofort eine reichliche Menge von Kohlenstoffoxychlorid gebildet. In einem gleichen Gasgemenge wird durch elektrische Effluvien das ganze Chloroform in Phosgen umgewandelt. Wird eine kleine, mit Chloroform gefüllte dünnwandige zugeschmolzene Glaskugel in einen grofsen Ballon gebracht und dieser, nachdem die Luft aus ihm evakuiert war, mit ozonisierter Luft gefüllt, so tritt sofort Phosgenbildung ein. Leitet man ein Gemenge von Chloroformdampf und reinem Stickstoff durch eine Ozonisationsröhre, so kann sich wegen Mangel an Sauerstoff kein Kohlenstoffoxychlorid bilden; dagegen wird das Chloroform in Salzsäure und stark riechende aromatische Produkte zersetzt, unter denen die Vff. C_2Cl_6 oder C_4Cl_6 nachgewiesen haben. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **5**. 504—6. Mai.)

E. Carstanjen und **A. Ehrenberg**, Über *Knallquecksilber.* Wenn das Knallquecksilber ein Derivat des Methans ist, der Art, dafs in letzterem 2 H-Atome durch ein Atom Quecksilber, eins durch das Radikal NO_2 und das letzte durch Cyan ersetzt ist, wie es Kekulé zuerst angenommen hat, so liegt die Frage nahe, ob das Cyan durch eine Stickstoff- oder durch eine Kohlenstoffaffinität an das Sumpfgas-Kohlenstoffatom gebunden ist. Die Vff. neigten sich zu der Ansicht, dafs das erstere der Fall sei, angesichts der Thatsache, dafs aus Knallquecksilber durch wenig eingreifende Reaktionen Fulminursäure und aus dieser durch Nitrieren Trinitroacetonitril entsteht. Aus diesem letzteren Körper bildet sich bekanntlich leicht die Ammoniumverbindung des Nitroforms. Unter der Voraussetzung also, dafs das Cyan des Trinitroacetonitrils unverändert aus dem Knallquecksilber in diese Verbindung übergegangen ist, wäre auch schon im Knallquecksilber Bindung des Cyanstickstoffatomes an das Methankohlenstoffatom anzunehmen. Da analoge Verbindungen durch Einwirkung von Säuren unter Abspaltung des Cyankohlenstoffatomes als Ameisensäure zersetzt zu werden pflegen, so unternahmen die Vff. zunächst, die Einwirkung von Säuren auf das Knallquecksilber zu studieren.

Mit Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure wurden die entsprechenden Haloïdsäureverbindungen des Hydroxylamins gebildet. Beim Eintragen des Knallquecksilbers in kochende verdünnte Schwefelsäure [1 : 5] scheidet sich unter starker Kohlensäureentwickelung ein schwerer weifser Niederschlag ab, der mit kohlensaurem Natron ausgekocht eine Lösung giebt, welche nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Gipswasser einen starken Niederschlag von oxalsaurem Kalk liefert. In der abfiltrierten schwefelsauren Lösung wurde die Gegenwart von Hydroxylamin nachgewiesen.

Auch durch Einwirkung von Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure auf Knallquecksilber scheinen immer Hydroxylaminsalze zu entstehen. Beim Eintragen von Knallquecksilber in Rhodanwasserstoffsäure bildet sich unter Kohlensäureentwickelung ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber und beim Abdampfen der davon abfiltrierten Lösung treten perlmutterglänzende Blättchen einer Quecksilberverbindung auf, welche noch genauer untersucht werden soll. Konzentrierte Blausäure wirkt abweichend von allen bisher untersuchten Säuren auf Knallquecksilber ein, ohne dafs irgend eine Gasentwickelung einträte. Dampft man die Lösung, welche man erhält, ein, so scheiden sich grofse Krystalle von Cyanquecksilber ab und die Mutterlauge enthält ein leichter lösliches Salz, welches durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit, einen krystallisierenden Körper giebt, der von Cyanammonium verschieden ist. Auch hierüber soll eine Untersuchung näheren Aufschlufs geben. Endlich haben die Vff. auch die Einwirkung des mit Rhodanammonium isomeren Schwefelharnstoffes versucht. Derselbe wirkt auf Knallquecksilber energisch ein und es entsteht, wenn die Reaktion richtig geleitet wird, ein gelbes schweres Öl, welches zu einer Krystallmasse erstarrt und aus lauem Wasser in schneeweifsen prächtigen Krystallen anschiefst.

Diese Versuche geben in bezug auf die obige aufgeworfene Frage noch kein positiv entscheidendes Resultat. Indes wird doch die dort ausgesprochene Anschauung wesentlich durch die ungemein leicht erfolgte Abscheidung von Kohlensäure unterstützt. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Einwirkung reduzierender Substanzen auf Knallquecksilber geprüft. Natriumamalgam, unter Wasser zur Einwirkung gebracht, gab eine alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche beim Eindampfen kein Ammoniak, aber auf Zusatz von Säuren starke Blausäure entwickelt. Trotzdem enthält die Flüssigkeit kein Cyannatrium, da auf vorheriges Versetzen mit Eisenoxydoxydullösung und demnächstiges Ansäuern mit Salzsäure keine Spur Berliner Blau gebildet wurde. Die Lösung enthielt noch die Nitrogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, da sie in hervorragender Weise die

Nitrolsäurereaktion (nach V. MEYER) zeigt. Bei der Behandlung mit Zinkstaub entwickelt sie unter starkem Erwärmen ammoniakalisch riechende Gase. Leitet man diese in Salzsäure, so erhält man durch nachträgliches Abdampfen der Lösung eine in kaltem Alkohol nur teilweise lösliche Salzmasse und durch Platinchlorid entstehen aus dieser Lösung zwei Doppelsalze: Platinsalmiak und ein Gemisch desselben mit salzsaurem Methylaminplatinchlorid. Das letztere Platinsalz, sowie die ursprüngliche Salzmasse mit Chloroform und alkoholischem Kali behandelt, zeigten deutlich das Auftreten des penetranten Geruches eines Carbylamins.

Wird das ursprüngliche Reaktionsprodukt des Natriumamalgams vorsichtig eingedampft, so erhält man zuerst weiſse Krusten eines ungemein explosiven Natronsalzes und bei weiterem Eindampfen färbt sich die Lösung dunkler gelb, und es scheiden sich nunmehr Krusten eines gelben Natronsalzes ab, welches noch heftiger explodiert als das vorherige. Da in den Natronsalzen die Nitrogruppe des Knallquecksilbers erhalten ist, wie aus der Nitrolsäurereaktion und den explosiven Eigenschaften der Salze hervorgeht, da ferner auch die Cyangruppe noch vorhanden ist, wie die Blausäureentwickelung beim Übergieſsen mit Säuren zeigt, so liegt es nahe, anzunehmen, daſs das Natriumamalgam auf das Knallqueksilber überhaupt nicht reduzierend gewirkt hat, sondern daſs das Quecksilber des letzteren nur ganz oder zum Teil durch Natrium ersetzt worden ist. Knallnatrium von der Formel $CNa_2NC.NO_2$ würde erfordern 35,384 p. c. Na, ein saures Salz von der Formel $CHNaNCNO_2$ 22,222 p. c. Na. Die Resultate der Analyse liegen bei beiden Natriumsalzen annähernd in der Mitte zwischen diesen Werten und lassen sich vorläufig kaum deuten. Die Vff. haben auch mehrere Blei- und Quecksilbersalze dargestellt und analysiert nnd berichten schlieſslich noch über einige Versuche, welche die Ersetzung des Quecksilbers im Knallquecksilber durch Kohlenwasserstoffreste zum Zwecke hatten. Sie lieſsen zu diesem Zwecke Jodäthyl in Röhren darauf einwirken, erhielten aber kein positives Resultat. In den meisten Fällen explodierten die Röhren. (Journ. prakt. Chem. **25**. 232—48. Mitte April. [15. März.] Leipzig.)

Ira Remsen und **M. Kuhara**, Über das *Verhalten des Nitrometaxylols zu oxydierenden Substanzen.* Die vorliegenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, um festzustellen, ob eine Nitrogruppe in der Orthostellung in bezug auf einen oxydierbaren Rest in einer Benzolverbindung einen schützenden Einfluſs übt, wenn die Verbindung der Einwirkung gewisser Oxydationsmittel unterworfen wird. Der Einfluſs der Sulfon- und der Sulfamidgruppe (SO_2NH_2) ist früher nachgewiesen worden, und es stellte sich nun von selbst die Frage auf, ob die Nitrogruppe ähnlich wie die Sulfogruppe wirkt. Die bis jetzt bekannten Thatsachen genügen nicht zur Entscheidung der Frage, obgleich sie eine bejahende Antwort derselben wahrscheinlich machen, wenigstens für solche Verbindungen, welche zwei oxydable Reste neben einer Nitrogruppe enthalten. Die Vff. haben deshalb das Metanitroxylol als Untersuchungsobjekt gewählt. Nach den Untersuchungen von BEILSTEIN und KREUSLER wird, wenn man die Verbindung, welche man durch Behandlung von gewöhnlichem Xylol mit Salpetersäure erhält, oxydiert, nur eine Methylgruppe in Carboxyl umgewandelt, indem Nitrotoluylsäure entsteht. Die Genannten sagen deshalb: „Offenbar bewirkt Eintritt negativer Elemente der Radikale in den Kohlenwasserstoff, daſs derselbe widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel wird. Ähnliche Erscheinungen finden sich häufig.“ Die Stellung der Gruppen in der genannten Verbindung ist zur Zeit noch nicht festgestellt, ältere Versuche zeigen, daſs sie ein Derivat des Metaxylols ist. BEILSTEIN selbst zeigte, daſs, wenn die Amidometatoluylsäure, welche der obigen Nitrotoluylsäure entspricht, mit Chlor destilliert wird, Orthotoluidin entsteht. Aus diesen Thatsachen kann man schlieſsen, daſs in der Nitrotoluylsäure die Nitro- und Methylgruppe zu einander in der Orthostellung sich befinden und daſs das Carboxyl die Metastellung zu Methyl einnimmt. Ob die Nitrogruppe in der Para- oder Orthostellung zu dem Carboxyl sich befindet, kann ohne weitere Versuche nicht entschieden werden. Es ist bekannt, daſs, wenn Brom auf Metaxylol einwirkt, ihre Orientierung der drei Gruppen in dem Produkte der Formel

$$C_6H_3 . Br^1 . (CH_3)^2 (CH_3)^4$$

entspricht und WROBLEWSKY schloſs, daſs in dem Metanitroxylol die Gruppen wahrscheinlich in derselben Relation zu einander stehen. Demnach gab er dieser Verbindung die Formel $C_6H_3(NO_2)^1(CH_3)_2(CH_3)^4$.
Dies würde für die Nitrometatoluylsäure

$$C_6H_3(NO_2)^1(CH_3)^2(CO_2H)^4$$

geben. Nimmt man dies als richtig an, so ist auch der weitere Schluſs berechtigt, daſs, wenn Nitrometaxylol mit Chromsäure oxydiert wird, die Nitrogruppe das Orthomethyl schützt, während das Paramethyl zu Carboxyl wird. Es kann nun aber der Beweis für

die Formel des Nitrometaxylols als beigebracht betrachtet werden, und da ferner BEILSTEIN's Untersuchung unternommen wurde, bevor es bekannt war, dafs das käufliche Xylol ein Gemenge ist, so scheint es möglich, dafs die von ihm beschriebene Nitrotoluylsäure auch ein Gemenge war. Um deshalb eine positive Entscheidung zu erlangen, ist es nötig, diese Versuche nochmals zu wiederholen, um die Natur der aus Nitrometaxylol entstehenden Nitrotoluylsäure festzustellen.

Die Vff. beschreiben zuerst die Darstellung der Metanitrotoluylsäure aus käuflichem Xylol (von KAHLBAUM), welches zum gröfsten Teil aus der Metaverbindung bestand. Sie erhielten dieselbe nach dem Umkrystallisieren mit dem Schmelzpunkte 214° (unkorr.). Durch Behandlung mit Salzsäure und Zinn wurde sie in die Amidsäure umgewandelt, welche man leicht in reinem Zustande erhielt und aus dieser wurde sodann in einer, im Originale näher beschriebenen Weise die Oxytoluylsäure dargestellt, deren Analyse die Formel

$$C_6H_3(OH)(CH_3)(CO_2H) + \frac{1}{2}H_2O$$

entspricht. Sie stimmt in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften vollständig mit der von REMSEN und ILES aus Sulfaminmetatoluylsäure durch Schmelzen mit Kali erhaltenen Oxytoluylsäure überein, deren Strukturformel

$$C_6H_3(OH)^1.(CH_3)^2(CO_2H)^4$$

ist. Die Säure wurde von TIEMANN und SCHOTTEN auf einem ganz verschiedenen Wege, nämlich durch Einführung der Aldehydgruppe in Orthokresol und Oxydation des dadurch entstehenden Aldehydes erhalten. Sie nennen dieselbe Orthohomoparoxybenzoësäure. Diese Versuche von TIEMANN und SCHOTTEN führen also ebenfalls zu dem Schlusse, dafs die Struktur der Säure der obigen Formel entspricht. Da die Vff. nun durch einfache und glatte Reaktionen aus der Nitroverbindung zu einer Oxysäure von der genannten Formel gelangt sind, so folgt, dafs die Orientierung der Gruppe in der Nitrosäure ebenfalls durch die Formel

$$C_6H_3(NO_2)^1(CH_3)^2(CO_2H)^4$$

ausgedrückt sein mufs. Und hiernach ist auch der Schlufs gerechtfertigt, dafs die Nitrogruppe in dem Nitroxylol, welche zu der einen Methylgruppe in der Ortho- und zu der anderen in der Parastellung sich befindet, bei der Oxydation mit Chromsäure die erstere schützt. Es ergiebt sich ferner, dafs zwischen den Sulfonsäuren des Xylols und dem Nitroprodukte eine grofse Ähnlichkeit besteht. Wenn Xylol mit Schwefelsäure behandelt wird, so ist das Hauptprodukt eine Sulfonsäure von derselben Struktur wie das eben betrachtete Nitroxylol. Durch Oxydation und nachfolgendes Schmelzen mit Kali wird es in dieselbe Oxysäure verwandelt. Aufserdem wird eine zweite Sulfosäure gebildet, in welcher die Sulfogruppe zu beiden Methylgruppen in der Orthostellung sich befindet. Bei der Oxydation mit Chromsäure verschwindet diese vollständig und es wird nur ein Produkt, entsprechend der ersten Sulfonsäure, erhalten. Es kann sein, dafs das ursprüngliche Nitroxylol ein Gemenge von zwei Substanzen, welche den beiden Sulfonsäuren analog sind, ist, und dafs nur eine von diesen ein Oxydationsprodukt giebt, die andere aber zerstört wird.

Die obigen Umwandlungen lassen sich in folgender Weise formulieren:

$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\CH_3\\CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$
Nitroxylol	Nitrotoluylsäure	Amidotoluylsäure	o-Homo-p-Oxybenzoësäure.

Die Vff. beschreiben ferner die Umwandlung der Amidotoluylsäure in Chlor- und Brommetatoluylsäure und machen noch Angaben über das Xylidin. (Amer. Chem. Journ. **3.** 424—33. Februar.)

Kleine Mitteilungen.

Quantitative Bestimmung des Kalis und Natrons, von W. KNOP. In neuerer Zeit ist die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure in den chemischen Laboratorien durch den Umstand sehr erleichtert worden, dafs man dieselbe in zweckmäfsigen Guttaperchaflaschen von den chemischen Fabriken beziehen kann.

Der Vf. versuchte daher zuerst die Analyse der Silicate mittels Fluorwasserstoffsäure geläufiger zu machen, und fand dabei weiterhin, daſs auch die Analyse kieselfreier Substanzen auf Alkalien sich sehr präzise ausführen läſst, wenn man dieselben mit Fluorwasserstoffsäure behandelt und durch Zusatz von reiner Kieselsäure das erforderliche Quantum Fluorkiesel erzeugt, um das darin enthaltene Kali und Natron in Fluorkieselmetall zu verwandeln und diese mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Äther, die mit Salzsäure angesäuert ist, auszieht. In einer solchen Mischung ist das Fluorkieselkalium und Fluorkieselnatrium vollkommen unlöslich, während die Chloride derjenigen Metalle, von welchen man diese beiden Alkalien am häufigsten zu trennen hat, darin leicht löslich sind und daher der Hauptmenge nach durch Dekantieren dieser Ätheralkohollösung beseitigt werden können.

Dieses Verfahren gewährt gegen das übliche den Vorteil, daſs man die Alkalien gleich von vornherein in einem Niederschlage von geringem Volum und Gewicht konzentriert, zu dessen Aufnahme und Auswaschen kleine Filter und verhältnismäſsig geringe Mengen Waschflüssigkeit in Anwendung kommen und, was der Hauptvorteil ist, die Lösungen der Alkalien, welche man zur Gewinnung derselben als schwefelsaure Salze schlieſslich einzudunsten hat, von vornherein auf ein verhältnismäſsig geringes Quantum gestellt werden können.

Hat man Silicate zu analysieren, welche eine dem Alkaligehalte gleiche oder gröſsere Menge Silicium enthalten, so erhält man beim Auflösen derselben in Fluorwasserstoffsäure von selbst das erforderliche Quantum Fluorkiesel. Selbstverständlich muſs der Analyse auf die Alkalien die andere auf Kieselsäure und am besten auch auf Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Talkerde vorausgehen, obschon man alle diese Basen bei geeigneter Modifikation des Verfahrens auch in dem mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossenen Minerale, nachdem man die Fluorkieselalkalien ausgeschieden hat, mit bestimmen kann.

Zur näheren Beschreibung des Verfahrens giebt der Vf. als Beispiel die Analyse eines Gemenges von 0,15 g Chlorkalium und ebenso viel Chlornatrium, dem ungefähr $1^1/_2$ dg Eisenchlorid, Chlorcalcium und Chlormagnesium hinzugesetzt worden waren; dieselbe folgt hier nach. Wie Silicate zu behandeln sind, ergiebt sich daraus von selbst.

Das Salzgemisch wurde in der Platinschale in 10 ccm Wasser gelöst, mit 2 dg reiner Kieselsäure und dem zur Lösung der letzteren erforderlichen Quantum Fluorwasserstoffsäure versetzt und die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Den trocknen erkalteten Rückstand befeuchtet man mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure und etwa 10 ccm absolutem Alkohol, worauf derselbe leicht von den Wänden der Platinschale losläſst und mit 25, höchstens 50 ccm absolutem Alkohol in ein Becherglas gespült wird. Man läſst die saure Flüssigkeit einige Zeit zur Auflösung der Chloride von Eisen, Calcium und Magnesium einwirken, fügt 100 ccm Äther hinzu und läſst 12 Stunden lang stehen.

Hiernach bringt man den Niederschlag mit Hilfe der Alkoholspritzflasche auf das Filter. Man wäscht dasselbe nur oberflächlich mit absolutem Alkohol, d. h. nur so lange aus, bis die Reste der ätherischen Lauge abgelaufen sind. Reinigen kann man denselben durch ferneres Auswaschen nicht, denn er enthält von allen jenen Beimengungen einige Zentigramme in chemischer Verbindung.

Man trocknet das Filter, nimmt den Niederschlag davon ab, verbrennt zuerst das Filter für sich ganz vollständig in der Platinschale, bringt den Niederschlag dazu und mischt denselben mit konzentrierter Schwefelsäure, läſst ihn einige Zeit stehen, bis das Fluorkieselgas zumeist entwichen ist und glüht nachher so weit und bei so niedriger Temperatur, daſs die Alkalien als sauerschwefelsaure Salze zurückbleiben und auf die ausgeschiedene Kieselsäure nicht zurückwirken können.

Den Rückstand in der Schale übergieſst man nun mit 10 bis 20 ccm Ätzammoniak und dunstet zur Trockne oder wenigstens so weit ab, bis der Rückstand teigartig geworden ist. Die Masse hat durch Ammoniakverlust jetzt wieder eine saure Reaktion angenommen, man mischt einige Tropfen starkes Ätzammoniak dazu, jedenfalls so viel, daſs die Masse durch und durch alkalisch wird und läſst sie eine Stunde stehen, um Eisenoxyd und Thonerde möglichst vollständig sich ausscheiden zu lassen.

Hiernach übergieſst man die breiförmige Masse mit ungefähr 20 ccm Lösung von einfach kohlensaurem Ammoniak und läſst sie damit zwölf Stunden in der bedeckten Platinschale stehen.

Die Mengen Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Talkerde, die man bei diesem Verfahren zu scheiden hat, sind stets so gering, daſs man die Flüssigkeit durch sehr kleine Filter ablaufen lassen kann. Der Niederschlag darf bekanntlich nicht mit Wasser gewaschen werden. Man muſs dazu dieselbe Lösung von einfach kohlensaurem Ammoniak anwenden, mit welchem diese Beimengungen ausgefällt werden. Man erhält sie (nach Rose's Handbuch der analyt. Chemie, 2. Aufl. **2**. 41) durch Mischen von 180 ccm Ätzammoniak von 0,92 spez. Gewicht und 230 g anderthalb kohlensaurem Ammoniak mit so viel Wasser, daſs die ganze Lösung ein Liter ausmacht. Braucht man beim Auswaschen die Vorsicht, daſs man den Aufguſs auf das Filter immer erst vollständig abflieſsen läſst, bevor man es von neuem damit anfüllt, so erfordert das Auswaschen der Platinschale und des Filters eine nur geringe Menge derselben.

Man setzt nun das Filtrat zuerst einige Zeit einer gelinden Wärme aus, wegen des Entweichens von Kohlensäure, dunstet zur Trockne und erhitzt den Rückstand vor dem Glühen noch einige Zeit im Luftbade über 100°. Setzt man zum Filtrate gleich anfangs eine reichliche Menge Ätzammoniak, so kann man zum Abdunsten eine etwas höhere Temperatur anwenden, ohne daſs ein Aufschäumen stattfindet.

Auch in diesem Zustande kann man die sauerschwefelsauren Alkalien wegen der geringen Beimengung von schwefelsaurem Ammoniak nicht ohne Gefahr vor Verlust glühen. Man beugt aber dem Spritzen, das bei dessen Zersetzung eintritt, mit vollständigem Erfolge vor durch Anwendung eines Kunstgriffes, der im Laufe dieses Winters von dem jungen Geologen Jos. Hazard bei seinen Mineralanalysen zuerst ausprobiert worden ist und darin besteht, daſs man eine dem Quantum schwefelsauren Ammoniaks entsprechende Menge, 1—2 dg, saures weinsaures Ammoniak während des Eindunstens der Lösung, die diesen Rückstand giebt, hinzusetzt und mit austrocknet. Glüht man nun anfangs sehr schwach, so bildet sich aus der Weinsäure eine poröse Kohle, welche das schmelzende schwefelsaure Ammoniak aufsaugt, und indem sie die Schwefelsäure nachher bei stärkerem Glühen zu schwefliger Säure reduziert, die Umwandlung der sauerschwefelsauren Alkalien in neutrale Salze auſserordentlich erleichtert und dabei selbst vollständig mit verbrennt.

Man glüht den Rücksand, bis er völlig weiſs ist und wägt ihn zum ersten Male. Hiernach löst man ihn noch einmal in heiſsem Wasser, setzt zwei bis drei Tropfen Lösung von einfach kohlensaurem Ammoniak hinzu und läſst stehen, um zu sehen, ob sich jetzt noch einige Milligramm Eisenoxyd und Manganoxydul absetzen.

Weiter fortgesetzte Versuche haben nämlich gezeigt, daſs die Fluorkieselwasserstoffsäure einen Teil des Eisenoxydes zu Oxydul reduziert. Enthält das Mineral neben Eisen auch Mangan, so erscheint in dieser ammoniakalischen Lösung nach einiger Zeit noch eine geringe Ausscheidung der Oxyde beider Metalle. In diesem Falle fällt man dieselben durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium vollständig aus, filtriert und dunstet nochmals zur Trockne.

Bei diesem zweiten Eintrocknen ist es ratsam, wenn die Salze anfangen auszukrystallisieren und jedenfalls alles vorher zugesetzte Ammoniak wieder entwichen ist, von neuem einige Tropfen Schwefelsäure hinzuzusetzen, obschon das Glühen bis zum konstanten Gewichte dadurch eine etwas längere Dauer bekommt. Dafür aber verknistert der angesäuerte Rückstand auch nicht, während dieses der Fall ist, wenn man den Rückstand von der Lösung der neutralen schwefelsauren Salze der höheren Temperatur aussetzt.

Die Resultate, welche der Vf. erhielt, stimmen sehr genau mit der berechneten Menge Alkali, welche beträgt:

0,1753	K_2SO_4	Wiedergefunden:	0,3561	0,3569	Schwefels.
0,1822	Na_2SO_4		0,3566	0,3571	Alkalien
0,35754	schwefelsaure Alkalien.				

Der Vf. glaubt, daſs es der Mühe wert sei, nun auch noch zu untersuchen, ob sich die Alkalien nach diesem Verfahren auch bei Gegenwart von Phosphorsäure und Borsäure genau bestimmen lassen. Man wird hierbei die mit Salzsäure angesäuerten Phosphate und Borate unter Zusatz von Wasser mit Kieselsäure mischen und nun mit dem erforderlichen Quantum Fluorwasserstoffsäure eindunsten, aber nicht zur Trockne, sondern bis auf einen Rest von ca. 15 ccm, und da bis dahin alle überschüssige Fluorwasserstoffsäure verflüchtigt ist, den wässerigen, aber noch salzsauren Rückstand mit ungefähr 60 ccm absoluten Alkohols und 150 ccm Äther zu versetzen haben, um das Fluorkieselnatrium und Fluorkieselkalium auszufällen.

Dieser Gang der Analyse auf Kali und Natron ist namentlich von Vorteil, wenn man die Trennung der beiden Alkalien nicht direkt vornehmen, sondern aus der gefundenen Menge schwefelsaurer Salze und der mittels Chlorbarium bestimmten, darin enthaltenen Menge Schwefelsäure berechnen will. Der Vf. hat deshalb die konstanten Faktoren, welche sich bei Anwendung der Richter'schen Gleichungen ergaben, neuerdings mit Zugrundelegung der von Stas korrigierten Atomgewichte auf fünf Dezimalstellen berechnet und wie folgt auf ihre Genauigkeit geprüft.

Setzt man:

$$Na = 22{,}98 \quad K = 39{,}04 \quad Ba = 136{,}80 \quad O = 15{,}96$$

$$Na_2O = 61{,}92 \quad K_2O = 94{,}04 \quad SBaO_4 = 232{,}62 \quad SO_3 = 79{,}86$$

und nennt P das erhaltene Gewicht der schwefelsauren Salze, x die darin enthaltene Menge Kali, y die zu suchende Menge Natron und S die mittels Chlorbarium bestimmte Quantität Schwefelsäure, welche an $x + y$ gebunden war, so daſs also:

$$1. \quad P = x + y + S$$

ist, dann erhält man durch geeignete Behandlung der Richter'schen Gleichungen:

$$2. \quad y = S . 4{,}19782 - P . 1{,}92777.$$

In diesen beiden Gleichungen sind S und P Größen, welche nie = 0 sein können, während $y = 0$ wird für den Fall, daß in dem erhaltenen Gewichte schwefelsauren Salzes gar kein Natron enthalten ist, dasselbe also in reinem schwefelsaurem Kali besteht und umgekehrt $x = 0$ wird, wenn man es mit reinem schwefelsaurem Natron zu thun hat.

Man kann daher die vorstehende zweite Gleichung leicht auf die Brauchbarkeit der darin enthaltenen beiden konstanten Faktoren prüfen, indem man $P = 86,95$ dem (halbierten) Atomgewichte des schwefelsauren Kalis, $S = 39,93$ dem (halbierten) Atomgewichte der Schwefelsäure setzt.

Bei Auflösung der zweiten Gleichung muß dann $y = 0$ werden, oder es muß:

$$S.4,19782 = P.1,92777$$

sein. Berechnet man nun in diesem Sinne y mit Hilfe der Gleichung

$$y = 39,93.4,19782 - 86,95.1,92777,$$

so erhält man für beide Produkte bis zur letzten Ziffer rechts übereinstimmend:

$$y = 167,62 - 167,62,$$

also vollständig genug = 0.

Diese Prüfung hat ein besonderes Interesse, insofern sie auch die Genauigkeit der Atomgewichte nach STAS mit kontrolliert. Leitet man nämlich, wie der Vf. es vor Jahren zu seinem Gebrauche schon gethan, die zweite Formel mit Hilfe der älteren Atomgewichte ab und setzt auch für S die Zahl 40 und für P das alte (halbierte) Atomgewicht des schwefelsauren Kalis = 87,1, so giebt die obige Bedingungsgleichung schließlich statt $y = 0$:

$$y = 170,0 - 169,84 = 0,23,$$

also eine viel größere Differenz von 0 als die mit den von STAS korrigierten Atomgewichten abgeleitete Formel.

Die Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbarium muß bei dieser indirekten Methode allerdings sehr genau ausgeführt werden.

Da der schwefelsaure Baryt häufig die Eigenschaft beibehält, beim Abfiltrieren mit durch das Filter zu gehen, so mischt der Vf. zu dem Niederschlage in der Kälte einige Tropfen einer Lösung von Benzoeharz in Alkohol, wodurch diesem Übel vorgebeugt wird. Die geringe Menge beigemengten Harzes wirkt beim Glühen des schwefelsauren Baryts nicht reduzierend.

Es ist schließlich selbstverständlich, daß man in bestimmten Fällen die Sesquioxyde, den Kalk und die Talkerde ohne weiteres mit Hilfe der Lösung von einfach kohlensaurem Ammoniak von den Alkalien abscheiden kann, auch bei Silicaten. Hat man z. B. ein kalkarmes und phosphorsäure- und borsäurefreies Silicat, löst dasselbe in Fluorwasserstoffsäure, trocknet ein und übergießt und erhitzt diesen Rückstand ohne weiteres mit Schwefelsäure, so kann man aus diesem Rückstande allerdings, wie bekannt ist, die schwefelsauren Alkalien mit der Lösung von einfach kohlensaurem Ammoniak ausziehen. Man erhält hierbei aber ein viel größeres Quantum Waschflüssigkeit, welches wegen des Entweichens der Kohlensäure ein langwieriges Abdunsten erfordert und man erleidet wegen des Spritzens beim späteren Glühen des aus schwefelsauren Alkalien und einer größeren Beimengung von schwefelsaurem Ammoniak bestehenden Rückstandes viel leichter Verluste als nach dem vorstehenden Verfahren, bei welchem die Fluorkieselmetalle in Verbindung mit sehr geringen Mengen noch abzuscheidender Basen durch Ätheralkohol gefällt werden. (Aus dem Berichte der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissensch. von der öffentl. Sitzung am 23. April 1882.)

Wilde's Chlorsilber-Gelatineplatten für Diapositive. Man hat schon seit längerer Zeit empfohlen, auf Chlorsilber-Gelatineplatten durch direktes Kopieren (ähnlich den Albuminkopien) Diapositive zu erzeugen. Derartige Emulsionen werden mit Silberüberschuß hergestellt und eine der neuesten bekannt gewordenen Vorschriften ist jene HAAKMAN'S (Phot. News 1881. 62): 5 g Gelatine, $1^1/_2$ g Silbernitrat, $^1/_2$ g Chlorcalcium, $^1/_2$ bis 1 g Citronensäure, 100 g Wasser, bei welcher die Emulsion unmittelbar, ohne sie zu waschen, verwendet wird. Die Schwierigkeiten bei diesem Prozesse liegen namentlich in der geringen Haltbarkeit der Platten, welche durch das überschüssige Silbernitrat bedingt ist. WILDE in Görlitz, welcher sich wiederholt mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigte, verbesserte das Verfahren, so daß sich die Platten trotz des Silberüberschusses nicht zersetzen und im Dunkeln selbst über ein Jahr haltbar sind. Die Lichtempfindlichkeit ist eine verhältnismäßig große, indem $1^1/_2$—$2^1/_2$ stündiges Kopieren unter einem Negative im Kopierrahmen genügt. Man muß bedeutend überlichten, weil die Bilder beim Fixieren stark zurückgehen. Es ist charakteristisch für diese Platten, daß sie nach dem Fixieren, ohne Goldbad, einen schön warmen purpurnen Ton annehmen. Sie sollen auch für Vergrößerungen bei Petroleumlicht geeignet sein. (Photograph. Korrespond.; Pol. Notizbl. 36. 303. Okt. 1881.)

Vorbereitung der Manganerze für Ferromangan- oder Rohmanganerzeugung im Hochofen, von A. LEDERER (P. 14155). Bei der Darstellung von Ferromangan und Rohmangan benutzt man Manganerze, deren Mangangehalt als Mangansuperoxyd (MnO_2) oder Mangansuperoxydhydrat (MnH_2O_3) zugegen zu sein pflegt. In dem oberen Teile des Hochofens geben diese Erze unter Einwirkung des in dem aufsteigenden Gasstrome enthaltenen Kohlenoxyds einen Teil ihres Sauerstoffgehaltes unter Umwandlung in Manganoxyd (Mn_2O_3) oder Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) ab, während eine entsprechende Menge Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd (Kohlensäure) verbrannt wird. Dieser Vorgang ist, wie sich wissenschaftlich nachweisen und auch bei einem Versuche im kleinen an dem eintretenden Erglühen des Erzes im Augenblicke der Zersetzung beobachten läſst, von einer nicht unbeträchtlichen Wärmeentwickelung begleitet. Die Folge davon ist die Entstehung eines starken Oberfeuers im Hochofen, durch welches die Wände des Ofens und die Armaturen der Gicht rasch zerstört werden, der Brennstoffverbrauch steigt und der ganze Betrieb sehr erschwert wird, während der entweichende heiſse Gasstrom wegen seines groſsen Kohlensäuregehaltes keine anderweitige Verwendung mehr finden kann.

Die Übelstände des in Rede stehenden Betriebes lassen sich erheblich vermindern oder ganz vermeiden, wenn man die Erze durch einen Vorbereitungsprozeſs bereits in niedrige Oxydationsstufen (Mn_2O_3 oder Mn_3O_4) umwandelt. Dieses Ziel läſst sich auf zweierlei Weise erreichen: 1. indem man die Erze in einem geschlossenen Apparate der Einwirkung eines hocherhitzten Windstromes aussetzt, oder 2. indem man bei einer Temperatur von etwa 300° C. einen kohlenoxydhaltigen Gasstrom auf sie wirken läſst. Von diesen beiden Mitteln gewährt das erstere allerdings den Vorteil, daſs der frei werdende Sauerstoff sich mit dem Gebläsewinde mischt, wodurch bei der Anwendung des letzteren für den Hochofenbetrieb eine Temperatursteigerung im unteren Teile des Hochofens und eine günstigere Wärmeausnutzung eintreten wird; aber es erfordert ausgedehnte Apparate, eine längere Zeitdauer der Einwirkung und eine Temperatur nicht unter 700°.

Das zweite Mittel dagegen läſst sich mit einfachen Hilfsmitteln zur Anwendung bringen. Es ist dazu ein Ofen (Schacht- oder Herdofen) erforderlich, in welchem die Erze in Berührung mit den Reduktionsgasen gebracht werden. Am geeignetsten hierfür dürfte ein Herdofen mit geneigter Sohle sein (nach Art der MOSER'schen Röstöfen), in welchem die Gase an der tiefsten Stelle eintreten, während die Erze dem Gasstrome entgegenrücken. Als Reduktionsgase können Generatorgase oder in den meisten Fällen noch zweckmäſsiger die Gichtgase des betriebenen Hochofens selbst benutzt werden; denn sobald dieser nicht mehr mit jenen sauerstoffreichen, sondern nur mit den in beschriebener Weise vorbereiteten Manganerzen beschickt wird, werden die Gichtgase desselben infolge der Schwerreduzierbarkeit des Mangans reicher an Kohlenoxyd sein, als diejenigen der meisten Eisenhochöfen. Da die beschriebene Zersetzung schon bei einer Temperatur von 220° C. beginnt und dann rasch verläuft, die Gichtgase aber häufig mit noch höherer Temperatur den Ofen verlassen, so ist eine besondere Heizvorrichtung nicht einmal immer unbedingt erforderlich. Zur Ersparung an Zeit und Reduktionsmaterial erscheint es jedoch zweckmäſsig, den Ofen bei der Inbetriebsetzung zunächst durch vorläufige Verbrennung der eintretenden Gase zu erwärmen, dann aber den Zutritt der Verbrennungsluft abzusperren und die Gase als Reduktionsmittel wirken zu lassen. (Österr. Ztschr. **29.** 543—44. 8. Okt. 1881.)

Verfahren zur Entschwefelung des Roheisens, von ANT. ROLLET. (D. P. 14647. 13. Mai 1880.) Das Verfahren wird im Kupol- oder rotierenden Puddel-, z. B. Pernotofen, oder in der Bessemerbirne ausgeführt. Bei Benutzung des ersteren ist das Produkt entschwefeltes Roheisen, während in den beiden letzten Apparaten eine teilweise Frischung des Roheisens mit dessen Entschwefelung verbunden ist und nach Beendigung der letzteren die Umwandelung des Roheisens in Stahl oder Schmiedeisen in ein und demselben Ofen oder in anderen vorgenommen werden kann. Soll das Verfahren in einem Kupolofen ausgeführt werden, so muſs derselbe mit einer basischen Ausfütterung versehen sein und das schwefelhaltige Roheisen bei möglichst hoher Temperatur, unter Zusatz von Kalk, Dolomit und Fluſsspat behufs Bildung einer flüssigen, basischen Schlacke niedergeschmolzen werden.

Bei Benutzung eines rotierenden Puddelofens ist ebenfalls ein basisches Futter Bedingung. Das Roheisen wird unter Zusatz von Kohle und entweder fertig gebildeter basischer Schlacke oder deren einzelnen Elemente eingetragen. Sowohl Kohle wie Schlacke werden je nach Bedarf nachgesetzt und die Temperatur so hoch als möglich gehalten. Die Operation ist beendigt, wenn das Roheisen einige Zeit den Schmelzpunkt des Stahles inne gehabt hat. Es werden sodann Schlacke und Kohle abgezogen oder das Eisen behufs Verarbeitung in einem anderen Apparat abgestochen.

Bei Ausführung des Verfahrens in der mit erdbasischem Futter versehenen Bessemerbirne wird, nachdem die Kohle und die basische Schlacke oder deren Elemente gleichzeitig mit dem Roheisen vor oder nach dessen Einleitung eingeführt worden, während einiger Minuten Wind eingeblasen. Es soll nun dadurch, daſs der Wind dicht über den Düsen oxydierend, im oberen Teile des Bades aber reduzierend wirkt, der gröſste Teil des Schwefels als Sulfid in die Schlacke gehen. Die schwefelhaltige Schlacke muſs vor Fortsetzung des Prozesses abgegossen werden.

Die Menge der zuzusetzenden Kohle kann umsomehr vermindert werden, als das Roheisen an Kohlenstoff, Silicium und Mangan reicher ist. Die reduzierende Wirkung kann sowohl durch gewöhnliche Steinkohle als durch Koks hervorgebracht werden. Als Zusatzschlacken kann man die basischen Schlacken, welche sich in der Bessemerbirne oder in anderen Öfen mit basischem Futter bilden, mehr oder weniger phosphor- aber nicht siliciumhaltig sind, verwenden. Desgleichen können Hochofenschlacken, mit anderen basischen Zuschlägen gemengt, benutzt werden. Die nach Beendigung des Entschwefelungsprozesses fallende Schlacke kann von 25—35 p. c. Kieselsäure, Thonerde und Phosphorsäure, von 60—70 p. c. Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganoxyde und Flufsspat, aber nicht über 5 p. c. Schwefel enthalten. (Pol. J. **242**. 220—221. Nov. 1881.)

Herstellung von Schwefelsäure. Zusammenstellung von Patenten. (Pol. J. **243**. 55—61. Jan.)

Verarbeitung der Stafsfurter Kalisalze. Zusammenstellung von Patenten. (Pol. J. **243**. 47—55. Jan.)

ANZEIGEN.

Verlag von **Friedrich Vieweg** und **Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Die Chemie des Steinkohlenteers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

von

Dr. Gustav Schultz,

Privatdocent der Chemie an der Universität Strafsburg i. E.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

gr. 8. geh. Erste Abteilung. Preis 12 Mark.

Inhalt: Burton, B. S., Propylderivate und Zersetzungsprod. des Acetessigesters 344. — Carstanjen, E., und A. Ehrenberg, Knallquecksilber 345. — Claisen, L., u. F. E. Matthews, Einw. von Wasserstoffsäuren auf Cyanwasserstoff 340. — Ditte, A., Einw. von Salzlösungen auf Zinnoxydul 342; Reaktionen der Zinnoxydulsalze 343. — Flight, W., Bronze und Legierungen aus dem Altertume 344. — Forcrand, de, Hydrat des Schwefelwasserstoffes 337. — Gibbs, W., Phosphor- und Arsenmolybdate 344. — Goldschmidt, H., Phosphorpentasulfid 339. — Hautefeuille, P., und J. Chappuis, Übersalpetersäure 338. — Hell, C., und Fr. Urech, Verbind. von Kohlenstoff mit Schwefel und Brom 339. — Jacquelain, Darst. reiner Kohle zur elektr. Beleuchtung 339. — Jlosvay, Physik. Eigensch. des Kohlenstoffoxysulfides 340. — Knop, W., Quant. Best. d. Kalis und Natrons 347. — Lederer, A., Vorbereit. der Manganerze für Ferromangan- oder Rohmanganerzeugung im Hochofen 351. — Lewes, V., Einw. von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff u. Kaliumhydrat auf Kaliumtetra- u. -pentathionat 338. — Mailfert, Unters. über d. Ozon 337. — Menschutkin, N., Bestim. des Reaktionswertes der Komponenten der Alkohole und Säuren 344; Einfl. des Molekulargew. der Homologen auf den Verlauf der Reaktionen 344. — Moissan, H., Darst. und Eigensch. des Chromosulfates 341; der Chromooxydulsalze 344. — Nencki, M., Gegen Fraude und gegen Damm und Schreiner 344. — Ramsay, W., Atomvolum des Jods 338. — Raoult, Einw. v. Ammoniakgas auf Ammoniumnitrat 340. — Regnault, J., und E. Roux, Bild. von Kohlenstoffoxychlorid in Chloroform 345. — Remsen, J., und M. Kuhara, Verhalt. d. Nitrometaxylols zu oxydierenden Substanzen 346. — Reyer, E., Hartbronze der alten Völker 344. — Rollet, A., Verfahren zur Entschwefelung des Roheisens 351. — Roscoe, H. E., Erdmetalle des Samarskits 341. — Schwefelsäure, Herstellung derselb. 352. — Stassfurter Kalisalze, Verarbeitung derselben 352. — Thorpe, T. E., Zink, Magnesium und Eisen als Reduktionsmittel 342. — Thorpe, T. E., und S. Dyson, Einw. von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat 339. — Tjaden-Moddermann. R. S., Reinigung der Schwefels. durch Krystallisat. 338. — Tommasi, D., Redukt. des Bromsilbers durch d. Licht 343. — Weber, R., Verh. d. Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten 338; Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten 338. — Wilde's Chlorsilber-Gelatineplatten für Diapositive 350.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 23. Chemisches Central-Blatt. 7. Juni 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Br. Pawlewski, Über *die kritischen Temperaturen flüssiger Körper.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 460—62. 13. März. [25. Febr.] Lemberg in Österr.)

J. Emerson-Reynolds, *Apparat zur Verflüssigung von Ammoniak.* Der Apparat besteht aus zwei sehr starken senkrechten schmiedeeisernen Röhren von 30—40 cm Länge und 2 cm innerem Durchmesser. Diese sind am unteren Ende geschlossen und durch eine 25 cm lange und 5 mm weite Röhre verbunden, so daſs das Ganze die Form einer U-Röhre erhält. Die offenen Enden der senkrechten Schenkel können durch zwei Schrauben verschlossen werden, welche durch Lederscheiben verdichtet sind. Die eine Schraube ist massiv, die andere durchbohrt. In ihrer Durchbohrung ist ein starkwandiges langes Glasrohr fest eingekittet. Das obere Ende ist zunächst offen, das untere ausgezogen und hakenförmig nach oben gekrümmt. Soll der Apparat benutzt werden, so füllt man das eiserne U-Rohr mit Quecksilber und das Glasrohr mit trockenem Ammoniakgas. Letzteres wird hierauf am oberen Ende zugeschmolzen und in die hakenförmige Krümmung etwas Quecksilber gebracht. Hierauf setzt man es mittels der eisernen Schraube in den offenen Schenkel des U-Rohres hinein, sodaſs das untere umgebogene offene Ende in das Quecksilber taucht. Nach vollständiger Dichtung der Schraube gieſst man aus dem anderen Schenkel des eisernen U-Rohres eine angemessene Menge Quecksilber aus und füllt dafür höchst konzentrierte Ammoniakflüssigkeit ein, worauf man verschlieſst. Wird nun dieser Schenkel erhitzt, so entwickelt sich Ammoniakgas, welches durch das Quecksilber dringt und in dem Glasrohr kondensiert wird. (Chem. N. **45**. 161. 14. [6.] April. London, Chem. Soc.)

3. Anorganische Chemie.

Moritz Traube, Über *Aktivierung des Sauerstoffs.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 659—675. 27. März. [27. Febr.] Breslau.)

Mailfert, *Untersuchungen über das Oxon.* Forts. von Seite 337. Der Vf. beschreibt in dieser neueren Mitteilung die Einwirkung des Ozons auf Schwefel, Selen, Tellur, Metallsulfide, Sumpfgas, Äthylen, Acetylen, Amylen, Benzol und Toluol. C. r. **94**. 1186—87. [24.*] April.)

K. Heumann und **P. Köchlin**, *Verhalten der Chlorsulfosäure zu einigen Metalloïden und zu Zinn.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 416—420. 13. März. [16. Febr.] Zürich.)

M. Demarçay, *Die Valenz des Schwefels.* Der Vf. nimmt anormale und normale Verbindungen an, in letzteren hat ein Element den höchsten Sättigungswert, sie werden mit Hilfe von Temperaturerniedrigung aus anormalen erhalten. Anormale Verbindungen, z. B. die meisten Gase, sind für die Bestimmung der Wertigkeit deshalb unbrauchbar. Aus den normalen Verbindungen ergiebt sich die Wertigkeit direkt, z. B. für den Kohlenstoff aus dem Äthan, im übrigen aus dem Studium der Derivate, z. B. dem der Kohlensäure. Für den Schwefel kommt der Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Die Wertigkeit des

Schwefels ist in seinen normalen Verbindungen gleich 4. 2. Von einer gewissen Temperatur an aufwärts kommen Verbindungen mit zweiwertigem Schwefel vor; diese sollen sich bei Temperaturerniedrigung entweder durch Polymerisation oder durch Aufnahme neuer Elemente in normale Verbindungen umwandeln. (Revue scient. **28.** 721—24; Beibl. **6.** 265.)

E. Kumpf, Über die *Absorption von Chlor durch Chlornatriumlösungen.* Zunächst wird nachgewiesen, daſs beim Einleiten von Chlor in Kochsalzlösungen eine Bildung von Oxyverbindungen des Chlors nicht stattfindet (**80.** 609), und daſs somit chemische Einwirkungen ausgeschlossen sind. Die Absorption wurde bestimmt für Lösungen mit 9,97, 16,01 und 19,66 p. c. Kochsalz und giebt die folgende Tabelle die experimentell gefundenen Werte des Absorptionskoëffizienten x bei t^0.

9,97 p. c. NaCl		16,01 p. c. NaCl		19,66 p. c. NaCl	
t	x	t	x	t	x
7,9	1,8115	6,0	1,5866	0	1,6978
11,9	1,5879	11,6	1,2227	9,2	1,2145
15,4	1,3684	16,4	1,0121	9,3	1,2068
18,8	1,2785	21,4	0,8732	14,8	0,9740
22,6	1,0081	26,9	0,7017	15,4	0,9511
				20,4	0,7758
				21,9	0,7385

Aus den Versuchsdaten ergeben sich die Interpolationsformeln:

$$x = 2{,}231\,7 - 0{,}055\,05\,t + 0{,}000\,025\,t^2 \text{ für } 9{,}97 \text{ p. c. NaCl}$$
$$x = 2{,}192\,3 - 0{,}112\,81\,t + 0{,}003\,280\,6\,t^2 - 0{,}000\,042\,18\,t^3 \text{ für } 16{,}01 \text{ p. c.}$$
$$x = 1{,}744\,0 - 0{,}067\,17\,t + 0{,}001\,17\,t^2 - 0{,}000\,009\,7\,t^3 \text{ für } 19{,}66 \text{ p. c.}$$

Unterhalb der oben angegebenen Anfangstemperaturen wird beim Behandeln mit Chlorgas Chlorhydrat abgeschieden. Bei ganz gesättigter Kochsalzlösung ist mit der Absorption des Chlors eine merkbare Abscheidung von NaCl verbunden. Vf. findet für eine derartige Lösung bei 19,9° $x = 0{,}6179$.

Nach der Tabelle absorbieren Kochsalzlösungen weniger Chlor als reines Wasser, und nimmt die absorbierte Chlormenge mit zunehmender Konzentration ab. Der Absorptionskoëffizient nimmt mit steigender Temperatur in ähnlicher Weise wie bei Wasser ab. (Inaug.-Dissert. Graz 1881; Beibl. **6.** 276.)

H. Lunge, Über das *Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure und über das Verfahren von Lasne und Benker in der Schwefelsäurefabrikation.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 488—95. 13. [2.] März. Zürich.)

G. Lunge, Über die *Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustande.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 495—96. 13. [2.] März. Zürich.)

W. Zorn, Über die *Basicität der untersalpetrigen Säure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1007 bis 1011. 8. Mai. [22. April.] Heidelberg.)

Carl Hell und **Fr. Urech,** Über die *Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 987—994. 8. Mai. [27. April.] Stuttgart.)

H. B. Dixon, Über den *Einfluſs des Wassers auf die Verbindung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen.* Läſst man durch ein Gemenge von 2 Vol. CO und 1 Vol. O den Funken einer Leydener Flasche passieren, so tritt keine Explosion ein, wenn die Gase sorgfältig getrocknet sind. Es ist indeſs sehr schwierig, die Gase so zu trocknen, daſs unter dem Drucke der Atmosphäre keine Explosion eintritt, doch kann man bei Reduktion des Druckes leicht zeigen, wie ein trocknes Gemenge erst nach Zuführung einer geringen Spur von Feuchtigkeit explodiert. Zusatz von wenig CO_2 wie von trocknem Stickstoff oder von Cyangas hat keine Wirkung, während die geringste Beimengung von Wasserstoff oder Ätherdampf die Explosion hervorruft. Hiernach sollen bei der Oxydation von CO die Reaktionen stattfinden:

$$1.\ CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad 2.\ 2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Die Explosion gewinnt an Intensität, je gröſser die Zahl der Wassermoleküle ist. (Rep. of the Brit. Assoc. Swansea 1880. 503—4; Beibl. **6.** 267.)

S. Kalischer, Über die *Molekularstruktur der Metalle.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 702 bis 712. 27. [13.] März.)

C. L. Müller und **G. Kircher,** Über die *Einwirkung von Blei- und Mangansuper-*

oxyd auf Halogenmetalle bei Gegenwart von Essigsäure. (Ber. Chem. Ges. **15**. 812—13. 24. April. [27. März.] München, ERLENMEYER's Labor.)

Clemens Zimmermann, Die *Eigenschaften und das Atomgewicht des Urans.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 847—51. 24. [1.] April. München.)

A. Ditte, Über die *Zersetzung der Bleisalze durch Alkalien.* Man nimmt gewöhnlich an, daſs durch alkalische Lösungen in Bleilösungen ein Niederschlag von Bleioxydhydrat gebildet wird. Die Reaktion ist aber weniger einfach, indem sich oft intermediäre Produkte, die überdies schwer zersetzbar sind, bilden.

Wenn man eine bestimmte Menge von Chlorblei in Wasser suspendiert, etwas Kalilauge zusetzt und umrührt, so verschwindet alle Alkalinität nach einigen Augenblicken; man kann dies mehrmals wiederholen, ohne daſs die Flüssigkeit Lackmuspapier bläut. Das Bleichlorid ändert sich hier succesive. Es wird zuerst schwach gelblich, nimmt an Volumen zu und verwandelt sich zuletzt in eine weiſse Masse, welche die ganze Flüssigkeit erfüllt. Von diesem Moment an bewirkt ein neuer Zusatz von Kali eine alkalische Reaktion. Das weiſse Produkt besteht aus einer Menge kleiner, durchscheinender, zu Gruppen vereinigter Nadeln. Es ist ein Oxychlorid von der Formel $PbCl,2PbO$. Wenn man dieses Oxychlorid nach sorgfältigem Auswaschen in Wasser verteilt, so wird dasselbe auf Zusatz einer kleinen Menge von Kali etwas gelblich. Die Flüssigkeit bleibt alkalisch und enthält Chlor, welches sich leicht durch eine titrierte Silberlösung bestimmen läſst. Fährt man mit dem Zusatz von Kali fort, so ändert sich der Chlorgehalt der Flüssigkeit nur sehr wenig, d. h. so lange die Kalilösung nicht einen gewissen Konzentrationsgrad erreicht, zersetzt sie das Oxychlorid nicht. Dasselbe löst sich vielmehr einfach im Verhältnis von 110 g per Liter bei einer Temperatur von 19°. Wächst indes der Kaligehalt, so ändert sich das Oxychlorid bald: Es färbt sich grau und wandelt sich rasch in schuppenförmiges, wasserfreies Oxyd um, welches sich am Boden des Gefäſses sammelt. Die Raschheit der Zersetzung rührt daher, daſs das Oxychlorid nur wenig Chlor (7,66 p. c.) enthält und daſs infolgedessen nur wenig Kali zu seiner Zersetzung ausreicht.

Behandelt man umgekehrt Bleioxydhydrat mit Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur, so wird die Flüssigkeit fast augenblicklich alkalisch, das Oxyd wird etwas gelb und sein Volum vermehrt sich infolge der Bildung des nadelförmigen Oxychlorides. In dem Maſse, wie man mit dem Chlorkaliumzusatz fortfährt, vermehrt sich auch die Menge der Krystalle, und zugleich die des Kali, und zwar so lange, als die Konzentration der alkalischen Lösung ungenügend ist, um einen Angriff auf das Oxychlorid auszuüben. Sobald aber dieser Dissociationsgrad erreicht ist, sind zwei Reaktionen möglich: einerseits die Zersetzung des Oxychlorides durch Kali unter Bildung von Bleioxyd und Chlorkalium, andererseits die Zersetzung des Chlorkaliums durch Bleioxyd unter Bildung von Kali und Oxychlorid. Diese beiden umgekehrten Reaktionen bringen einen Gleichgewichtszustand hervor, welcher die Reaktion begrenzt. Bei einer bestimmten Temperatur existiert eine unbegrenzte Zahl von Verhältnissen zwischen dem Kali und dem Chlorkalium, welche fähig sind, einander bei Gegenwart von Bleichlorid und Bleioxyd das Gleichgewicht zu halten. Macht man diese Mengen von Kali und Chlorkalium zu Koordinaten eines und desselben Punktes, so bilden sie sehr regelmäſsige Kurven, welche mit der Temperatur variabel sind. Mit Hilfe dieser Kurven kann man a priori die Mengen von Kali und Chlorkalium bestimmen, welche auf einen Überschuſs von Oxychlorid in der Flüssigkeit keinen Einfluſs üben. Dieselben bilden zwei Gerade, welche von bestimmten Punkten der Koordinaten, die durch die ursprüngliche Zusammensetzung der Flüssigkeit gegeben sind, ausgehen, das System der Kurven gleicher Temperatur durchschneiden und immer parallel bleiben, indem sie die Axe in einem Winkel schneiden, dessen Tangente durch das Verhältnis $\frac{KO}{KCl} = \frac{47}{74,5}$ ausgedrückt ist.

Das Oxychlorid, welches sich unter diesen Umständen bildet, färbt sich im Lichte langsam gelblich und wird an der Oberfläche dunkelrotbraun. Ein Überschuſs von Kali zerstört es und giebt wasserfreies Bleioxyd.

Das Bleichlorid ist nicht das einzige, welches sich so verhält. Das Bromid zeigt ähnliche Erscheinungen. Vor einiger Zeit hat Vf. bereits Gelegenheit gehabt zu zeigen, daſs dies auch mit dem Jodid der Fall ist (**81**. 518). Die Oxysalze des Bleis werden ebenfalls unvollständig zersetzt. Das Bleinitrat z. B. giebt, wie bekannt, mit Ammoniak eine ganze Reihe basischer Nitrate: das eine derselben, NO_6PbO,PbO,HO, kann leicht krystallisirt erhalten werden. Es genügt in der That, es mehrere Monate in reinem Wasser stehen zu lassen, damit es sich allmählich in sehr glänzende, gut ausgebildete Krystalle verwandelt. Diese bilden kleine Oktaëder vom spez. Gew. 5,930 bei 0°, während das gewöhnliche Bleinitrat, $PbONO_6$ nur etwa das spez. Gew. 4,3 besitzt. Auch Kali giebt mit dem Bleinitrat kein Hydrat; es bildet sich zuerst ein weiſses, basisches Salz, $NO_6,6PbO$,

welches sich niederschlägt und nur durch eine konzentriertere alkalische Flüssigkeit zersetzt wird. Diese basischen Salze werden durch starke Kalilauge in wasserfreies Oxyd übergeführt. (C. r. **94.** 1180—82. [24.*] April.)

Jul. Philipp, Über *Wolframbronzen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 499—510. 13. [2.] März. Berlin.)

4. Organische Chemie.

Victor Meyer, Über *Nitrosokörper und die Ketinbildung.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1047—50. 8. Mai. [26. April.] Zürich.)

H. Landolt, Über die *Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1031—40. 8. Mai. [29. April.])

Ed. Hjelt, Über die *Lactonbildung.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 629—30. 27. [11.] März. Helsingfors.)

Ed. Hjelt, Über die *Siedepunkte der Lactone.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 629. 27. [11.] März.)

W. Kubel, Über *basisch essigsaures Magnesium.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 684—85. 27. [13.] März.)

Ed. Hjelt, *Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Diallylessigsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 627—28. 17. [11.] März. Helsingfors.)

R. Neumeister, *Bromdichloressigsäure und Chlordibromessigsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 602—4. 27. [10.] März. Rostock.)

S. Wleügel, Über *Nitrosobuttersäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1057—58. 8. Mai. [26. April.] Zürich.)

Ed. Hjelt, Über das *Caprolacton.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 617—18. 27. [11.] März.] Helsingfors.)

Ed. Hjelt, *Einwirkung von Wasser auf Isodibromcapronsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 619—21. 27. [11.] März. Helsingfors.)

Heinr. Kiliani, *Darstellung von Milchsäure.* II. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 699 bis 701. 27. [15.] März. München.)

M. Conrad und **M. Guthzeit,** Über *Chlormalonsäure und deren Derivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 605—7. 27. [11.] März. Aschaffenburg.)

Ed. Hjelt, *Oxypropylmalonsäure und dessen Lacton.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 621—23. 27. [11.] März. Helsingfors.)

Ed. Hjelt, *Einwirkung von Brom auf Allylmalonsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 624 bis 625. 27. [11.] März. Helsingfors.)

Ed. Hjelt, Über *Dilactone.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 625—627. 27. [11.] März. Helsingfors.)

G. Waltz, Über *Propyl- und Isopropylbernsteinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 608—9. 27. [11.] März. Aschaffenburg.)

R. Anschütz und **C. Bennert,** Über die *Einwirkung von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure und über die Zersetzungen der monosubstituierten Bernsteinsäureanhydride.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 640—44. 27. [15.] März.)

W. H. Perkin, Über die *Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1072—74. 8. Mai. [24. April.])

C. Böttinger, *Notiz über das Verhalten des thioschwefelsauren Natrons gegen Brenztraubensäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 892. 24. [10.] April. Worms.)

Leo Liebermann, Über die *trocknen Destillationsprodukte der Weinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 428—34. 13. März. [22. Febr.] Budapest.)

S. Wleügel, *Zur Kenntnifs des Nitrosoacetessigäthers.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1050 bis 1056. 8. Mai. [26. April.] Zürich.)

J. Ponomareff, Über *Cyan- und Cyanursäureäther.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 513—16. 13. [2.] März. Odessa.)

Oscar Jacobsen und **R. Neumeister,** Über *Bromchloral, Bromochloroform und Chlorobromoform.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 599—602. 27. [10.] März. Rostock.)

A. Pinner, Die *Kondensation des Acetons.* II. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 576 bis 586. 27. [13.] März. Berlin.)

A. Pinner, Die *Kondensation des Acetons.* III. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 586 bis 595. 27. [13.] März. Berlin.)

F. P. Treadwell und **E. Steiger,** Über *Nitrosoaceton und Ketin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1059—61. 8. Mai. [26. April.] Zürich.)

O. Wallach, Über *Oxaline und Glyoxaline.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 644—52. 27. [15.] März, Bonn.)

A. W. Hofmann, Über die *Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.* II. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 407—16. 13. März. [27. Febr.] Berlin.)

A. W. Hofmann, Über die *Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.* III. u. IV. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 752—62 und 762—75. 24. April. [27. Febr.] Berlin.)

A. W. Hofmann, Über die *Darstellung der Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 977—84. 8. Mai. [24. April.] Berlin.)

W. La Coste, Über die *aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen entstehenden Basen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 809—11. 24. April. [22. März.] Aachen.)

Zd. H. Skraup, Über *Chinolinderivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 893—98. 24. [12.] April. Wien.)

Carl Bedall und **Otto Fischer,** *Notiz über α-Oxychinolin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 683—84. 27. [16.] März. München.)

Ad. Claus und **E. Istel,** Über *Tetrabromchinolin und Dijodchinolin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 820—25. 24. April. [25. März.] Freiburg.)

W. La Coste, *Zur Kenntnis der Halogenderivate des Chinolins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 557—63. 27. [5.] März, Aachen.)

H. Klinger, Über eine *Bildungsweise von Trimethylsulfinjodür.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 881. 24. [7.] April. Bonn.)

Heinr. Kiliani, *Beitrag zur Kenntnis des Saccharins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 701 bis 702. 27. [15.] März. München.)

A. W. Hofmann, Über die *Darstellung der Senföle.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 985—86. 8. Mai. [24. April.] Berlin.).

Paul J. Meyer, Über *Senfölglykolid.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 516—17. 13. [3.] März. Berlin.)

A. Bernthsen und **G. Friese,** Über *normale Dithiurethane.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 563—72. 27. [4.] März. Heidelberg.)

K. Heumann, Die *Nomenklatur komplizierter Azoverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 813—16. 24. April. [27. März.] Zürich.)

H. Klinger, Über die *Darstellung von Azoxybenzol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 865—67. 24. [6.] April. Bonn.)

Heinr. Goldschmidt, *Synthese von Kohlenwasserstoffen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1066 bis 1068. 8. Mai. [26. April.] Zürich.)

H. Klinger, Über *Sulfobenzol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 861—65. 24. [6.] April. Bonn.)

Aug. Laubenheimer, Über *Orthodinitroverbindungen.* IV. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 597—99. 27. [9.] März. Gießen.)

E. Wroblewsky, *Zur Frage über die Benzolformel.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1023. 8. Mai. [28. April.] St. Petersburg.)

U. Hanhart, Über die *Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 898—901. 24. [13.] April. Zürich.)

E. Wroblewsky, Über die *Oxydation des symmetrischen Nitroxylols.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1021—23. 8. Mai. [28. April.] St. Petersburg.)

H. Schulz, Über die *Einwirkung von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 652—59. 27. [16.] März. Marburg.)

G. Damm und **L. Schreiner,** Über *Resorcinfarbstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 555 bis 557. 27. März. [23. Febr.] Stuttgart.)

Edm. Knecht, Über ein *neues Isomeres des Orcins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 298—302. 27. [15.] Febr. Zürich.)

G. Vogt und **A. Henniger,** Über das *Lutorcin, ein Isomeres des Orcin.* Die Vff. lassen ein versiegeltes Packet öffnen, welches sie am 23. August 1875 bei der Académie des sciences niedergelegt haben. Dasselbe hat folgenden Inhalt.

„Vor einigen Jahren haben wir eine neue Methode der Synthese des Orcins entdeckt und gezeigt, dafs das Diphenol, $C_7H_6(OH)_2$, eine der Gruppen OH an der Stelle 2 (Ortho) enthält (während CH_3 an der Stelle 1 steht). Durch Behandlung des Monobromparakresylols mit Kali sind wir dahin gelangt, ein neues Diphenol des Toluols darzustellen, welches mit dem Orcin isomer ist, indem es eine der Gruppen OH an der Stelle 4 (Para) enthält. Das reine, bei 35° schmelzende Parakresylol wird in der doppelten Menge Chloroform gelöst und mit zwei Atom Brom versetzt, welche gleichfalls in Chloroform gelöst sind; die Reaktion ist sehr energisch und nach der Destillation des Chloroforms erhält man das Monobromparakresylol, $C_6H_3(CH_3)Br(OH)$, welches man durch fraktionierte Destillation reinigt. Dasselbe krystallisiert in langen, farblosen, bei +17 bis 18° schmelzenden Nadeln und destilliert bei 218—220°. Seine Analyse ergab die Formel: C_7H_7BrO. Wird es mit Kali bei höchstens 200—210° geschmolzen, so tauscht es leicht sein Brom gegen OH aus und geht in ein Diphenol über, welches man mittels Äther aus der in Wasser gelösten und mit Salzsäure angesäuerten Masse extrahieren kann. Dieses Diphenol hat

die Zusammensetzung des Orcin, $C_6H_3.CH_3(OH)_2$. Seine Isomerie mit dem Orcin ist die Folge einer verschiedenen Stellung der drei Gruppen, CH_3, OH und OH. Wir schlagen für diesen Körper den Namen *Lutorcin* vor wegen der gelben Farbe seines Ammoniakderivates. Das Lutorcin krystallisiert aus Wasser, Benzol oder Chloroform in kleinen, farblosen, warzenförmig gestalteten Nadeln. Es ist wasserfrei und giebt bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_7H_8O_2$ übereinstimmen. Es schmilzt bei 104—105°. Wasser, Alkohol und Äther lösen es leicht, Benzol und Chloroform weniger leicht. Es unterscheidet sich von dem Orcin durch seine Krystallform, durch seinen Schmelzpunkt, durch die Zusammensetzung der Krystalle (das Orcin enthält ein Mol. Krystallwasser) und endlich durch seine Farbenreaktionen. Bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Karbonaten färbt sich das Lutorcin an der Luft blutrot; durch starke Säuren wird diese Farbe in gelb umgewandelt, und Alkalien stellen die ursprüngliche rote Farbe wieder her. Mit Chlorkalcium giebt es eine außerordentlich intensiv blutrote, ziemlich beständige Färbung; auch durch Kaliumpermanganat wird es lebhaft rot gefärbt. Eisenchlorid bewirkt eine schmutziggrüne, sehr intensive Färbung und erzeugt später einen braunen Niederschlag, welcher nach und nach rot wird. Er enthält kein Eisen und ist ein Oxydations- und Kondensationsprodukt des Lutorcins. Mit Ammoniak verwandelt sich das Lutorcin bei Gegenwart von Luft in Lutorceïn von gelbbrauner Farbe, welches durch Säuren rein gelb wird und gelb färbt.

Erhitzt man das Lutorcin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so erhält man das Phtaleïn des Lutorcins, welches die allgemeinen Reaktionen dieser Körper besitzt und in alkalischer Lösung eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigt, noch schöner als die des Fluoresceïns. Es färbt schön gelb. Sein Bromsubstitutionsprodukt ist rot und scheint dem Eosin nahe zu stehen.

Außer dem Lutorcin erhält man beim Schmelzen des Mononbromparakresylols mit Kali noch eine kleine Menge Protokatechusäure, $C_7H_6O_4$, welche durch Oxydation des Diphenols gebildet ist.

Das Lutorcin entsteht auch, wenn man das Kalisalz der Parakresylolsulfosäure mit Kali schmilzt; nur verlangt diese Reaktion eine höhere Temperatur (300—320°) und es bildet sich dabei eine größere Menge der Protokatechusäure."

Diesen früheren Versuchen fügen die Vff. jetzt folgendes hinzu:

„Zwei Jahre nachdem wir diese Arbeit der Akademie übergeben hatten, um uns das Recht der Priorität zu wahren, brachten wir sie in dem Kongreß des Association française pour l'avancement des Sciences zu Havre vor, worüber in dem Protokoll der Sitzung vom 27. August 1877 S. 373 eine Mitteilung gegeben worden ist. Da wir seit dieser Zeit unsere Untersuchungen nicht haben fortsetzen können, so würden wir in Anbetracht der Unvollständigkeit derselben auch noch jenes Packet nicht haben öffnen lassen, wenn nicht ganz neuerlich Knecht (s. o.) unter dem Namen Kresorcin ein divalentes Phenol des Toluols beschrieben hätte, das er nach einem von dem unseren verschiedenen Verfahren erhalten hat, welches jedoch mit dem Lutorcin identisch zu sein scheint. Wir werden in einer folgenden Note auf die Produkte der Einwirkung des Kaliums auf das Parakresylol zurückkommen, worin außer dem Lutorcin noch eine durch neutrales Bleiacetat fällbare Substanz enthalten ist, die wahrscheinlich nichts anderes als *Homopyrokatechin* ist. Gewisse Reaktionen, welche oben als dem Lutorcin angehörend beschrieben sind, insbesondere die blutrote Färbung mit Alkalien scheinen von der Gegenwart einer kleinen Menge dieser anderen Substanz herzurühren; das reine Lutorcin nimmt bei Gegenwart von Alkalien an der Luft nur eine blaßrote Färbung an. Die Bildung der beiden isomeren Körper beim Schmelzen des Monobromparakresols mit Kali besitzt nichts Überraschendes, nachdem Fittig und Mager gezeigt haben, daß das Orthobromphenol, sowie das Metabromphenol ein Gemenge von Resorcin und Pyrokatechin geben. (C. r. **94**. 650—52. [6.*] März.)

Ph. de Clermont und **P. Chautard**, *Oxydation von Pyrogallussäure in saurer Lösung.* Diese Oxydation wurde zuerst im Jahre 1869 von Aimé Girard studiert, welcher durch Einwirkung einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumpermanganat auf Pyrogallussäure einen in rotbraunen Nadeln krystallisierenden Körper erhielt, den er *Purpurogallin* nannte und dafür die empirische Formel $(C_{20}H_{16}O_9)_n$ aufstellte. Im Jahre 1872 ließ Wichelhaus Chromsäure auf Pyrogallol einwirken und gewann ein Produkt, dessen Indentität mit dem Purpurogallin er herstellte, wenigstens was das Verhalten desselben zu Reagentien betrifft. Die Elementaranalyse ergab aber die abweichende Formel $(C_{18}H_{14}O_9)_n$. Hierdurch ist Vf. zu einer Wiederholung der Versuche veranlaßt worden. Es wurden zuerst 100 g des Körpers nach einem Verfahren dargestellt, welches die Vff. später mitteilen werden, das aber in der Hauptsache der Methode von Girard entsprach. Ferner wurde das Pyrogallol durch Silbernitrat in wässeriger Lösung oxydiert und das Produkt durch Krystallisation aus Alkohol und Benzin, sowie durch Sublimation

gereinigt. Die analytischen Resultate stimmten mit der von GIRARD aufgestellten Formel überein. Die Vff. stellten ferner das Barium- und Natriumsalz, sowie die Brom-, Acetyl-, Äthyl- und Nitroderivate des Purpurgallins dar, und auch die Zusammensetzung dieser Verbindungen entsprach der Formel $C_{20}H_{16}O_9$. Endlich liefs man in geschlossenen Röhren Jodwasserstoff auf Purpurogallin einwirken und erhielt einen Kohlenwasserstoff mit C_{10} und andere höhere Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich höhere Homologe mit C_{10n}. Hiernach kann man als die wahre Formel des Purpurogallins $C_{20}H_{16}O_9$ annehmen, und mufs die von WICHELHAUS gegebene, $C_{18}H_{14}O_9$, zurückweisen. Die abweichenden Resultate des letzteren sind wahrscheinlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen, denn wie die Vff. gefunden haben, ist das Purpurogallin nicht das einzige Oxydationsprodukt des Pyrogallols durch Kaliumpermanganat, sondern es entstehen auch andere Körper, welche in den Mutterlaugen enthalten sind.

A. GIRARD empfiehlt, nur kleine Mengen von Pyrogallussäure anzuwenden, und giebt als minimale Ausbeute 12 p. c. an. Auch bemerkt er, dafs das Purpurogallin, wenn man einen Überschufs von Permanganat anwendet, zum Teil in einen braunen, nicht analysierten Körper übergeht. Die Vff. haben dagegen bei zahlreichen Versuchen beobachtet, dafs es besser ist, gleich gröfsere Quantitäten in Arbeit zu nehmen, und dafs die Ausbeute, welche man mit käuflicher Pyrogallussäure erhält, nicht über 5—6 p. c. steigt. Übrigens ist der braune Körper, welcher bei der Anwendung von überschüssigem Permanganat entsteht, nichts anderes als Purpurogallin, welches durch Spuren von Braunstein gefärbt ist. Wenn man nach Beendigung der Reaktion den Niederschlag von Purpurogallin nicht schnell abfiltriert, so verschwindet die feste Substanz und es bleibt nur eine vollkommen klare Flüssigkeit. Vielleicht ist das Purpurogallin nur ein erstes Reaktionsprodukt, welches sich bald in andere, leichter lösliche Verbindungen umwandelt.

Die bei dieser Darstellung in grofser Menge auftretenden Mutterlaugen hat Vf. auf zwei verschiedene Weisen behandelt und dabei zwei Körper erhalten, welche bis jetzt unbemerkt blieben. Die Laugen wurden zur Abscheidung des Kalium- und Magnesiumsulfates mit Chlorbarium behandelt, dann filtriert und mit dem gleichen Volumen 98-proz. Alkohol versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur schied sich nach mehreren Stunden, beim Erwärmen schon nach wenig Augenblicken, ein schöner, grüner Niederschlag ab, welcher sich an den Wänden des Gefäfses ansetzte. Derselbe wurde mit Wasser und mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und analysiert. Die Zusammensetzung entsprach dem von WICHELHAUS erhaltenen, bis jetzt noch wenig bekannten Pyrogallochinon, $C_{18}H_{14}O_8$, dessen Bildung nicht überraschen darf, da wie bekannt sein Homologes, das Phenolchinon, $C_{18}H_{14}O_4$, das Hauptprodukt der Oxydation des Phenols ist.

Überläfst man dagegen die Mutterlaugen mehrere Tage sich selbst und dampft sie dann ein, so erhält man einen Rückstand, der nach dem Aufnehmen mit absolutem Alkohol an letzteren eine organische Substanz abtritt, die ihn dunkelbraun färbt. Diese alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt und konzentriert, wobei sich kleine, durchscheinende, prismatische Nadeln und Tafeln abscheiden. Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde noch nicht bestimmt. (C. r. **94.** 1189—92. [24.*] April.)

C. Willgerodt, Über die *Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf p-Nitrochlorbenzol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1002—5. 8. Mai. [17. April.] Freiburg i. B.)

J. Gresly und **F. Meyer,** Über *Mesitylenphtaloylsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 639. 27. [13.] März. Genf.)

Franz Meyer, Über die *aus den Xylolen und Phtalsäureanhydrid entstehenden Säuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 636—38. 27. [14.] März. Genf.)

H. v. Pechmann, Über *Kondensationsprodukte zweibasischer Fettsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 881—92. 24. [12.] April. München.)

K. Birnbaum und **H. Reinherz,** Über die *Einwirkung von Jod auf die Silbersalze einiger Säuren aus der Reihe der aromatischen Körper.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 456—60. 13. März. [27. Febr.] Karlsruhe.)

S. Gabriel, *Zur Kenntnis der Phenylessigsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 834—42. 24. April. [27. Febr.])

E. Erlenmeyer und **A. Lipp,** Über *Phenyl-α-amidopropionsäure (Phenylalanin).* (Ber Chem. Ges. **15.** 1006—7. 8. Mai. 22. April.)

Rich. Meyer und **Erwin Müller,** *Synthese der p-Propylbenzoësäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 698—99. 27. [11.] März. Chur.)

Rich. Meyer und **Erwin Müller,** *Zur Konstitution der Cuminsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 496—98. 13. März. [27. Febr.] Chur.)

G. Goldschmiedt und **J. Herzig,** *Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren und der Anissäure bei der trocknen Destillation.* Wird salicylsaurer Kalk der trocknen Destillation unterworfen, so findet sich die der Hälfte der angewendeten Substanz entsprechende Menge Phenol im Destillate, aus welchem sich durch Alkalien

überdies eine geringe Quantität Diphenylenoxyd abscheiden läfst. Der Destillationsrückstand besteht aus basisch salicylsaurem Kalk. Paraoxybenzoësaurer Kalk liefert im Destillate neben den beiden genannten Körpern auch noch eine in Nadeln krystallisierende, in Alkalien unlösliche Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 99° liegt. Ihre Zusammensetzung konnte wegen Mangel an genügender Substanzmenge nicht festgestellt werden. Im Rückstande findet sich neben salicylsaurem noch α-oxyisophtalsaurer Kalk. Metaoxybenzoësaurer Kalk ergab im Destillate im wesentlichen ebenfalls Phenol, etwas unzersetzte Oxybenzoësäure neben Spuren nur dem Geruche nach zu erkennendem Diphenylenoxyd, im Rückstande neben unzersetzter Oxybenzoësäure, Salicylsäure, α-Oxyisophtalsäure und eine sehr kleine Quantität einer vierten Säure, welche nach den beobachteten Eigenschaften höchst wahrscheinlich Baeyer's Orthooxyphtalsäure ist. Das Kalksalz der Anissäure zersetzt sich bei der trocknen Destillation in der Weise, dafs als flüchtige Produkte Anisol, Phenol und Anissäuremethyläther entstehen, während im Rückstande dieselben Substanzen gefunden wurden, wie bei jener des paraoxybenzoësauren Kalkes. (Wien. Anz. 1882. 44. [9.*] Febr. Wien, Barth's Laboratorium; Monatsh. für Chem. 3. 126—135.)

Alexander Thate, *Verhalten der o-Nitrooxyphenylessigsäure gegen Reduktionsmittel. o-Amidooxyphenylessigsäureanhydrid.* (**79.** 146. 772.) Durch Reduktion der Orthonitrooxyphenylessigsäure mittels einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure erhielt Fritzsche *Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid.* Da die Orthonitrophenylessigsäure bei der Reduktion ein entsprechendes Verhalten zeigt und ebenfalls ein sogen. Anhydrid, das Oxindol, liefert, so wurde eine Reihe von Versuchen zu dem Zwecke angestellt, zu prüfen, ob sich, vom Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid ausgehend, Körper darstellen lassen, welche den Orthoamidophenylessigsäurederivaten entsprechen. Es ergab sich hierbei, dafs in der That durch Einwirkung von salpetriger Säure, Brom und Essigsäureanhydrid auf das nach Fritzsche's Vorschrift dargestellte Reduktionsprodukt der Orthonitrooxyphenylessigsäure schön krystallisierende Substanzen erhalten werden. Die Analyse derselben zeigte jedoch, dafs sie sämtlich geringe Mengen von Chlor enthielten, von denen sie durch Umkrystallisieren nicht befreit werden konnten. Eine Prüfung des angewandten Anhydrids ergab auch für dieses einen Chlorgehalt, welcher um so gröfser war, je länger die Orthonitrooxyphenylessigsäure bei der Reduktion mit Salzsäure erhitzt wurde. Jedoch erst nach achtundvierzigstündigem Kochen des Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrids mit verdünnter Salzsäure gelang es, ein einheitliches Produkt darzustellen, dessen Zusammensetzung nach dem Ergebnis der angestellten Analyse durch die Formel $C_8H_6ClNO_2$ ausgedrückt werden mufs, während die empirische Formel des Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrids $C_8H_7NO_2$ ist. Hinsichtlich seines Aussehens, seiner Löslichkeitsverhältnisse und seiner Krystallisationsfähigkeit besitzt der erhaltene Körper mit dem Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid Fritzsche's grofse Ähnlichkeit, schmilzt jedoch bei 197°, während der Schmelzpunkt des Anhydrids bei 143—144° liegt.

Reduziert man die Orthonitrooxyphenylessigsäure nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung, so entsteht Azoorthooxyphenylessigsäure, gemäfs folgender Gleichung:

$$2C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4,NO_2\end{matrix}\right\}COOH + 4H_2 = \left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H_2,COOH\\OC_6H_4,N\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}OC_6H_4,N\\H_2,COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} + 4H_2O.$$

Am besten verfährt man bei der Reduktion in folgender Weise: In eine zehnproz., wässerige Lösung von orthonitrooxyphenylessigsaurem Natron wird unter gelindem Erwärmen Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen. Hierbei färbt sich die ursprünglich gelbrot aussehende Lösung dunkler. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, welcher nach dem Erkalten der Masse abgesaugt und in wenig Wasser gelöst wird. Säuert man die Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure schwach an, so fällt Azoorthooxyphenylessigsäure in Form kleiner, schön gelbrot gefärbter Krystallnadeln aus.

Dieselbe reagiert schwach sauer, ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Alkalien mit gelber, in Salzsäure mit roter Farbe löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie zunächst bei 151—152° zu einer schön weinroten Flüssigkeit, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Ausstofsen gelber Dämpfe und verbrennt schliefslich mit rufsender Flamme unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Soweit bis jetzt festgestellt werden konnte, scheint sie gut charakterisierte Salze zu bilden; das Silbersalz, welches der Analyse unterworfen wurde, ist schwach explosiv. Am besten läfst sich die Säure aus starkem Alkohol umkrystallisieren.

Die Untersuchung über die Reduktion der Orthonitrooxyphenylessigsäure und über

die sich durch dieselbe bildenden Körper wird Vf. fortsetzen. (Journ. pr. Chem. **25.** 265—67. Mitte April. [März.] Leipzig, KOLBE'S Labor.)

Carl Langer, Über *Gesetzmäfsigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1061—65. 8. Mai. [26. April.] Zürich.)

Otto Fischer, Über *Kondensationsprodukte aromatischer Basen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 676—83. 27. [16.] März. München.)

Th. Zincke, Über die *Einwirkung von Aminen auf Chinone.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 279—87. 27. [15.] Febr.)

S. M. Losanitsch, Über die *Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Nitranilin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 470—71. 13. März. [27. Febr.] Belgrad.)

S. M. Losanitsch, Über die *Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin (gewöhnliches).* (Ber. Chem. Ges. **15.** 471—74. 13. März. [27. Febr.] Belgrad.)

Eug. Lellmann, *Zur Kenntnis des Diphenylamins und des Paraditolylamins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 825—32. 24. April. [28. März.] Göttingen.)

James Eisenberg, Über *Mesidin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1011—19. 8. Mai. [24. April.] Berlin.)

Ad. Claus, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 464—67. 13. März. [10. Febr.] Freiburg i. B.)

Ad. Claus, *Synthese der Homologen des Anilins aus Bromanilinen, Bromtoluidinen etc. durch Einwirkung von Natrium und Alkylbromiden in ätherischer Lösung.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 315—19. 27. [13.] Febr. Freiburg i. Br.)

A. Plagemann, Über die *Einwirkung von Aminen auf das Dichlornaphtochinon.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 484—88. 13. [2.] März. Marburg.)

Th. Zincke, Über die *Einwirkung von Aminen auf Chinone.* V. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 481—84. 13. [2.] März. Marburg.)

J. Zimmermann, *Einwirkung von Chloressigsäureäther auf Phenylendiamin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 518—19. 13. [4. März.] Berlin.)

Eug. Lellmann, Über eine *neue Klasse von Amidinen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 832 bis 834. 24. April. [28. März.] Göttingen.)

Peter Griess, Über die *Einwirkung von Cyan auf Pikraminsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 447—53. 13. März. [27. Febr.])

Ludw. Knorr, Über *Piperylhydrazin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 859—61. 24. [4.] April. München.)

O. Wallach, *Zur Basenbildung aus Säureamiden.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 208—11. 13. Febr. [28. Jan.] Bonn.)

W. Will, Über die aus *Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 338—48. 27. Febr. [10. Dez. 1881.]

A. Michaelis und **L. Gleichmann,** Über *Di- und Triphenylphosphin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 801—4. 24. April. [27. März.] Aachen.)

A. Weber und **R. Heim,** Über die *Darstellung von aromatischen Phosphorsäureäthern.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 639—40. 27. [15.] März. Zürich. Labor. von MERZ.)

Rudolf Andreasch, Über *weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoine mittels Thioglykolsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 324—28. 27. [17.] Febr.)

Paul Friedländer und **Herm. Ostermaier,** Über das *Carbostyril.* II. Abhandl. (Ber. Chem. Ges. **15.** 332—38. 27. [18.] Febr.)

G. W. Jutz, Über *Monochlorzimmtsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 788. 24. April. [27. März.] München. ERLENMEYER'S Labor.)

S. Gabriel und **H. Steudemann,** *Zur Kenntnis der Hydrozimmtsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 842—47. 24. April. [27. März.] Berlin.)

M. Wallach, Über den *Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns.* Durch Einwirkung äquivalenter Mengen von Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther in ätherischer Lösung auf Natriumamalgam erhielt Vf. bei 110° schmelzende Krystalle von der Formel $C_{15}H_{12}O_3$. Diese zerlegen sich beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abscheidung von kohlensaurem Kali, und aus der angesäuerten verdünnten Flüssigkeit scheiden sich Flocken aus. Das Filtrat von diesen giebt an Äther wenig krystallinische Substanz und eine geringe Menge eines Öles ab. Die durch Kochen mit Wasser von anhängendem Öle befreiten und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigten Krystalle, sowie die Flocken, schmolzen bei 119° und gaben, mit Chromsäure oxydiert, den deutlichen Geruch nach Bittermandelöl. In kalter konzentrierter Salpetersäure lösen sich die Krystalle unter Abscheidung einer geringen Menge Öl auf, während aus der salpetersauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser Flocken von Benzoïn ausgeschieden wurden. Die Krystalle haben demnach alle Eigenschaften des Isohydrobenzoïns, und die bei 110° schmelzende Substanz ist als Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CHO\\C_6H_5CHO\end{matrix}\right\}CO$, aufzufassen. Dieser ist in

kaltem Wasser gar nicht, in siedendem wenig löslich, Alkohol und Äther nehmen ihn in der Kälte nicht, leichter in der Wärme auf; in Benzol löst er sich schon in der Kälte leicht, in Schwefelkohlenstoff nicht. Aus Alkohol krystallisiert er in farblosen monoklinen Blättchen, die bei 110° schmelzen.

Um die Entstehung des kohlensauren Isohydrobenzoïns zu erklären, kann man sich vorstellen, daſs zunächst das aus zwei Molekülen Benzaldehyd durch Aufnahme von zwei Atomen Natrium hervorgehende Isohydrobenzoïnnatrium, $\begin{array}{c} C_6H_5,CHONa \\ | \\ C_6H_5,CHONa \end{array}$ sich mit Chlorkohlensäureäther in Chlornatrium und einen komplexen Äther folgendermaſsen umsetzt:

$$\begin{array}{c} C_6H_5,CHONa \\ | \\ C_6H_5,CHONa \end{array} + 2ClCOOC_2H_5 = 2NaCl + \begin{array}{c} C_6H_5,CHOCOOC_2H_5 \\ C_6H_5,CHOCOOC_2H_5 \end{array}$$

Hypothetischer Äther.

Dieser Äther geht durch Abspaltung der Elemente von kohlensaurem Äthyl, resp. Kohlensäure und Äthyläther in kohlensaures Isohydrobenzoïn über. Da während der Reaktion in der That Kohlensäure auftritt, so ist die Zersetzung im letzteren Sinne wahrscheinlich:

$$\begin{array}{c} C_6H_5,CHOCOOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5,CHOCOOC_2H_5 \end{array} = CO_2 + \left.\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{c} C_6H_5,CHO \\ | \\ C_6H_5,CHO \end{array}\right\} CO.$$

Daſs der Prozeſs nicht glatt verläuft, ergiebt sich aus der ziemlich geringen Ausbeute an kohlensaurem Isohydrobenzoïn und aus der nicht unbeträchtlichen Menge öliger Nebenprodukte. (Journ. prakt. Chem. **25.** 262—65. Mitte April. [März.] Leipzig, Kolbe's Laboratorium.)

Adolf Baeyer, Über die *Verbindungen der Indigogruppe.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 775 bis 787. 24. April. [27. März.] München.)

W. Roser, *Zur Kenntnis der Terebinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 293—97. 27. [15.] Februar.)

A. Haller, Über das *Campholurethan.* In einer früheren Mitteilung (**81.** 552) hat Vf. unter dem Namen Borneolcyanat eine Verbindung beschrieben, welche als sekundäres Produkt bei der Darstellung des Cyancamphers auftritt. Er hat gezeigt, indem er diesen Körper durch direkte Einwirkung von Cyan auf Natriumcamphol darstellte, daſs bei dieser Operation die Bildung der genannten Verbindung auf die Gegenwart von mit Natriumcampher gemischtem Natriumborneol zurückzuführen ist. Die Bildung des Körpers gelingt auch, wenn man an Stelle des Cyans gasförmiges Chlorcyan anwendet. Das Produkt zersetzt sich in der Wärme in Cyanursäure und Borneol. Es wird durch alkoholisches Kali in Cyankalium und Borneol gespalten, und durch schmelzendes Kali in Camphol, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Nach diesen Eigenschaften, sowie auch auf Grund der Zusammensetzung des Körpers $C_{11}H_{19}NO_2$ kann man denselben entweder einen Cyanäther oder Cyanuräther oder auch als eine Cyansäureverbindung des Borneols betrachten. Die Thatsachen stehen ebensogut im Einklang mit der Urethanfunktion, welche der Körper auf Grund einer weitergehenden Untersuchung besitzt.

Bischoff hat gezeigt, daſs das Äthyl- und das Propylurethan die Eigenschaft besitzen, sich mit den Aldehyden, und zwar besonders mit dem Benzoylaldehyd, zu verbinden, um Verbindungen von der folgenden Zusammensetzung zu geben.

$$C_6H_5{-}CH <\begin{array}{l} NH{-}CO{-}OC_2H_5 \\ NH{-}CO{-}OC_2H_5 \end{array} \qquad C_6H_5{-}CH <\begin{array}{l} NH{-}CO{-}OC_3H_7 \\ NH{-}CO{-}OC_3H_7 \end{array}$$

Benzylidenäthylurethan — Benzylidenpropylurethan.

Mit dem Körper $C_{11}H_{19}NO_2$ wurde eine analoge Verbindung erhalten. Zu diesem Zwecke löste man ein Gemenge von Borneolurethan und Benzoylaldehyd in Äther, wobei man die durch die folgende Gleichung gegebenen Verhältnisse beobachtete:

$$2(C_{11}H_{19}NO_2) + C_7H_6O = H_2O + C_6H_5{-}CH<\begin{array}{l} NH{-}CO{-}OC_{10}H_{17} \\ NH{-}CO{-}OC_{10}H_{17} \end{array}.$$

Hierauf leitete man einen Strom Salzsäuregas durch die Lösung. Die Flüssigkeit erhitzte sich im Anfange; nach dem Sättigen überlieſs man sie der freiwilligen Verdunstung. Das Produkt wurde mit Flieſspapier abgepreſst, mit Äther gewaschen und in siedendem Alkohol gelöst. Nach zwei oder drei Krystallisationen erhielt man den Körper in Form

kleiner seidenglänzender, in kaltem Alkohol und Äther wenig löslichen, in siedendem Alkohol leicht löslichen Nadeln, welche sich ebenfalls auch in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig etc. lösten. Ihr Schmelzpunkt beträgt 185—187°. In siedendem Wasser zersetzen sie sich teilweise unter Entwickelung eines Geruches von Benzoylaldehyd. Diese Zersetzung tritt rascher ein, wenn man die Krystalle mit verdünnter Salzsäure kocht. Die Analyse ergab die Formel $C_{29}H_{24}N_2O_4$.

Das Campholurethan verbindet sich ebenfalls mit gewöhnlichem Aldehyd zu einer zähen gelblichen Substanz, welche sich unzersetzt nicht destillieren läfst und beim Kochen mit Wasser Aldehydgeruch entwickelt.

Wenn man die Verbindung $C_{11}H_{19}NO_2$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 140° erwärmt, so lange als sich noch Kohlensäure entwickelt, so spaltet sich das Campholurethan in Campholacetat, Acetamid und Kohlensäure:

$$CO<^{NH_2}_{OC_{10}H_{17}} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = C_2H_3ONH_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_{10}H_{17}\end{matrix}\right\}O + CO_2.$$

Diese Zersetzung ist identisch mit derjenigen, welche das Äthylurethan nach der Untersuchung von David M'Creath giebt.

Dieses ganze Verhalten zeigt, dafs die Verbindung $C_{11}H_{19}NO_2$ die Funktion eines Urethans besitzt. Indessen unterscheidet sie sich durch gewisse Eigenschaften von den Kohlensäureäthern; dies rührt vielleicht von seinem hohen Molekulargewichte oder seiner Funktion als Campholalkohol her. (C. r. **94.** 869—71. [27.*] März.)

Ad. Claus und **M. Dehne,** Über *Dichlornaphtalin und Chlornaphtol aus β-Naphtolsulfonsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 319—22. 27. [12.] Febr.])

R. Nietzki, Über *Naphtylschwefelsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 305—6. 27. [8.] Febr. Biebrich.)

Ad. Claus und **H. Oehler,** Über die *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtolsulfonsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 312—15. 27. [12.] Febr. Freiburg.)

C. Senhofer, Über *Naphtalintetrasulfosäure.* Der Vf. zeigt darin, dafs sich bei der Einwirkung von Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf Naphtalin neben einer nicht rein isolierbaren Substanz, vornehmlich Naphtalintetrasulfosäure bildet und beschreibt Darstellung und Eigenschaften der freien Säure, sowie mehrere Salze derselben. Beim Verschmelzen mit Ätzkali oder Ätznatron, sowie beim Erhitzen mit Cyankalium liefert die Naphtalintetrasulfosäure nur sehr geringe Mengen in Äther löslicher Reaktionsprodukte. (Wien. Anz. 1882. 44—45. [9.*] Febr.; Monatsh. f. Chem. **3.** 111—117.)

Arthur Calm, Über die *Umwandlung des α- und β-Naphtols in amidierte Naphtaline.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 609—16. 27. [11.] März. Zürich, Laboratorium von V. Merz.)

Leo Elsbach, Über die *Verbindungen des Naphtochinons mit Toluidin und Äthylanilin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 685—92. 27. [17.] März. Berlin.)

G. Kauffmann, Über *β-Naphtolaldehyd.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 804—7. 24. April. [20.] März.] Breslau.)

B. E. Smith, *Einwirkung von Phosgengas auf Diäthylnaphtylamin.* Drei farblose krystallinische Körper wurden erhalten: zwei isomere von der Formel $C_{10}H_6<^{COCl}_{N(C_2H_5)_2}$ und ein dritter von der Formel

$$C_{10}H_5N(C_2H_5)_2\begin{cases}CO-C_{10}H_6N(C_2H_5)_2\\CO-C_{10}H_6N(C_2H_5)_2\end{cases}.$$

(Chem. N. **45.** 127. 24. [16.] März. London, Chem. Soc.)

Arth, *Einwirkung des Cyans auf Natriummenthol.* Die Resultate, welche Haller (s. die Mitteil. auf S. 362) durch Einwirkung von Cyan auf Natriumbenzol erhielt, hat den Vf. veranlafst, dieselbe auch auf Menthol auszudehnen. Obgleich man das letztere als einen tertiären Alkohol betrachtet, so wird sich doch zeigen, dafs die erhaltenen Derivate grofse Ähnlichkeit mit den von Haller dargestellten zeigen. Es wurde folgendermafsen verfahren.

Natriummenthol wurde in vollkommen wasserfreiem Toluol gelöst und dann ein Strom von trocknem Cyangas hineingeleitet. Das Gas wurde absorbiert und die Masse verdickte sich allmählich. Nach dem Erkalten schüttelte man mit Wasser, um das gebildete Cyannatrium zu entfernen und destillierte den Kohlenwasserstoff ab. Es blieb dann in der Retorte eine bei gewöhnlicher Temperatur feste krystallinische Masse zurück, welche, nachdem sie in siedendem Alkohol aufgelöst war, kleine nadelförmige Krystalle gab, welche aus dünnen Prismen mit rhombischer Basis bestanden. Nach gehöriger Reinigung ist die Verbindung löslich in Äther, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure etc., läfst sich aus dem Wasserbade sublimieren, schmilzt bei 165° und zersetzt sich gegen 200° unter

Bildung von Cyanursäure, welche man im Halse der Retorte findet. Wird sie am Rückflufskühler mit der theoretischen Menge alkoholischem Kali erhitzt, so entsteht cyansaures Kali, welches dadurch charakterisiert wurde, dafs man es in Harnstoff umwandelte. Diese Reaktionen sind identisch mit denjenigen, welche das unter gleichen Bedingungen erhaltene Borneolderivat gaben. Im übrigen entspricht auch die Zusammensetzung des Körpers der eines Mentholurethans, $C_{11}H_{21}NO_2$.

Die Mutterlaugen dieses Produktes hinterlassen nur noch eine klebrige braune Masse und geben keine Krystalle mehr. Wird dieser Rückstand aber längere Zeit mit viel Wasser gekocht, so entwickelt sich Menthol und viel Ammoniak und nach dem Erkalten gesteht die in der Wärme ölige Substanz an der Oberfläche des Wassers zu einer krystallinischen Kruste, welche in viel siedendem Alkohol löslich ist und eine perlmutterglänzende, bei 105° schmelzende Masse bildet. Diese ist nichts anderes als der Kohlensäureäther des Menthols, wie durch Verseifung durch Pottaschedargethan werden konnte.

Wendet man an Stelle des Cyans gasförmiges Chlorcyan an, so erhält man mit Menthol die gleichen Produkte. (C. r. **94.** 872—73. [27.*] März.)

P. Cazeneuve und **Didelot,** Über einige *physikalische Eigenschaften des Dichlorcamphers.* Der vor kurzem (s. S. 302) von CAZENEUVE entdeckte Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, ist in Wasser unlöslich, ertheilt demselben aber trotzdem seinen Geruch. Auf der Oberfläche des Wassers geräth er in sehr intensive drehende Bewegung, wie der Campher selbst. Er ist wenig löslich in kaltem Alkohol, doch nimmt seine Lösung rasch mit der Temperatur zu und löst sich beim Sieden darin in allen Verhältnissen. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther ist er ebenfalls sehr löslich. Mit Ätherdämpfen in Berührung verflüssigt er sich. Diese Lösung erstarrt leicht krystallinisch und der Äther wird so energisch zurückgehalten, als befinde er sich in einer chemischen Verbindung. In Essigsäure ist der Dichlorcampher unlöslich; mit wässerigen Lösungen von Aldehyd verflüssigt er sich und giebt eine Verbindung. Seine Dichte beträgt 4,2, er schmilzt bei 96°, erstarrt bei 95°, bleibt aber noch weich bis unter 70°. (Der in der letzten Note mitgeteilte Schmelzpunkt 89—99° ist ungenau). Das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = +57,3°$. Die aus alkoholischer Lösung sich abscheidenden Krystalle sind doppelbrechend. Sie bilden gerade Prismen mit rhombischer Basis von 100°40' und endigen in ein Doma von 122°55' parallel mit der kurzen Diagonale. Auch finden sich Formen von anderem Aussehen darunter. (C. r. **94.** 1058—59. [10.*] April.)

A. Bleunard und **G. Vrau,** *Einwirkung von Jod auf Naphtalin bei hoher Temperatur.* SCHÜTZENBERGER liefs Jod bei 250° auf Toluol einwirken und erhielt eine Reihe Kohlenwasserstoffe, welche weniger Wasserstoff enthielten, als das ursprüngliche Produkt. Das Jod wirkt demnach wasserstoffentziehend. Die Vff. wollten demnach untersuchen, ob diese Einwirkung des Jods eine allgemeine ist und sich auch auf andere Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe ausdehnen lässt. Hierzu wählten sie das Naphtalin.

Ein Gemenge von 30 Tln. Jod und 70 Tln. Naphtalin wurde in einem geschlossenen Gefäfse auf 250° erhitzt. Nach 10 Stunden Erhitzung ist die Reaktion vollendet, d. h. es entwickelt sich nach dieser Zeit keine wahrnehmbare Menge Jodwasserstoff mehr. Der Inhalt der Röhren besteht aus einer schwarzen Masse, welche man mit Kalilauge wusch. Hierauf erhitzte man dieselbe zum Sieden, um das überschüssige Jod zu beseitigen, filtrierte und wusch den schwarzen Rückstand mit heifsem Wasser aus, um jede Spur Kali zu beseitigen.

Das so erhaltene schwarze Pulver enthält grofse Mengen Jod in gebundenem Zustande. In einer Röhre erhitzt, entwickelt es violette Dämpfe und Jodwasserstoffsäure. Das Produkt wurde der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel unterworfen. Alkohol und Schwefelkohlenstoff, obgleich sie sich intensiv damit färben, hinterlassen gleichwohl nach dem Abdampfen nur eine sehr geringe Menge Substanz, welche nicht analysiert werden konnte. Benzol aber löst eine grofse Menge des schwarzen Pulvers auf und giebt damit eine stark dichroitische Flüssigkeit, welche im durchscheinenden Lichte rot, im reflektierten grün erscheint. Die dicke Flüssigkeit, welche nach dem Verdampfen des Benzols übrig bleibt, wurde mit Äther behandelt, worin sie sich, wenn man einen grofsen Überschufs von Äther anwendet, vollständig auflöst. Zuerst aber löst der Äther eine leicht löslichere Substanz unter Hinterlassung eines weit schwerer löslichen Rückstandes. Hierdurch gelingt es, die ursprüngliche Masse in zwei Teile zu teilen: einen sehr leicht löslichen, welcher nach dem Abdunsten des Äthers in Form einer dicken roten, beim Erwärmen dünner werdenden Flüssigkeit zurückbleibt, und einen anderen, weit weniger löslichen, welcher ein dunkelrotes Pulver bildet.

Beide Körper enthalten kein Jod, wohl aber eine ziemliche Menge Sauerstoff. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit ist 81,0 C, 6,9 H, 12,1 O; die des Phosphors 88,4 C, 5,7 H und 5,9 O. Aus diesen Analysen darf man aber keine Formel berechnen, da die untersuchten Substanzen jedenfalls Gemenge sind.

Nach der Behandlung des schwarzen Pulvers mit Alkohol, Benzin und Schwefelkohlenstoff bleibt ein Rest zurück, aus welchem sich nichts mehr extrahieren liefs. Derselbe zeigt die Zusammensetzung 75,2C, 3,8H und 21,4J, woraus sich $C_{40}H_{23}J$ berechnen liefs, oder wenn man annimmt, dafs das Jod 1 Äquivalent H substituiert: $C_{40}H_{24}$ oder $4C_{10}H_6$.

Dieses Resultat zeigt, dafs die hauptsächlichste Wirkung des Jods auf das Naphtalin diese ist: es entzieht Wasserstoff, um damit einen Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6)$ zu bilden, welcher Naphtalin minus 2 Atom H entspricht. (C. r. **94**. 534—36. [20.* Febr.])

A. Higgin, *Dibenzoylaniline und deren Isomere.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Monobenzylanilin erhielt GERHARDT ein in Nadeln krystallisierendes und bei 136° schmelzendes Dibenzoylanilin. Ferner stellte LOSANITSCH (1873) durch Einwirkung von Benzoësäure auf Phenolthiocarbimid bei 130—150° ein in Tafeln krystallisierendes, bei 155° schmelzendes Phenyldibenzoylamid dar. Auf Veranlassung von MERZ hat Vf. eine erneute Untersuchung dieses Gegenstandes unternommen. Zuerst erhitzte er 18 g Phenylbenzoylamid mit 14 g Benzoylchlorid auf 230° am Rückflufskühler. Nach drei Stunden hatte die Salzsäureentwickelung aufgehört und die Masse wurde mit einer Lösung von Natriumcarbonat gekocht und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung erhielt man farblose, bei 136° schmelzende Nadeln. Durch vierstündiges Erhitzen der Substanz auf 120° mit verdünnter Salzsäure wurde dieselbe vollständig in Benzoësäure und Anilin zersetzt, wodurch ihre Konstitution festgestellt ist. Auch die Zusammensetzung stimmte mit GERHARDT's Angaben überein. Ferner erhitzte der Vf., um LOSANITSCH's Versuche zu wiederholen, 13 g Benzoësäure mit 6 g Phenylthiocarbimid auf 220° 6 Stunden lang am Rückflufskühler (nicht wie LOSANITSCH in geschlossenen Röhren). Die Masse wurde dann, wie oben beschrieben, behandelt und das Produkt waren farblose, bei 160° schmelzende Tafeln. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure erhielt man wie vorher Anilin und Benzoësäure. Hierdurch haben auch die Angaben von LOSANITSCH Bestätigung gefunden. Bei letzterem Versuche darf man das Phenylthiocarbimid nicht im Überschusse anwenden. Als dies in einem Falle geschah, erhielt man eine in Nadeln krystallisierende und bei 145° schmelzende Substanz, welche die Eigenschaften einer Base hatte und schwefelhaltig war.

Die nächsten Versuche bestanden darin, ein isomeres Produkt zu erhalten, in welchem eine der beiden Benzoylgruppen in dem aromatischen Kerne enthalten ist. Zu diesem Zwecke wurde Benzoylchlorid und Phenylbenzoylamid in dem Verhältnisse und unter den Bedingungen des ersten Versuches zur Einwirkung gebracht, doch mit Zusatz von einigen Gramm Chlorzink.

Durch nachträgliche Behandlung des Produktes, entsprechend den obigen Angaben, konnte ein in farblosen, bei 150° schmelzenden Tafeln krystallisierender Körper erhalten werden, dessen Zusammensetzung nahezu $C_6H_4(C_7H_5O).NH(C_7H_5O)$ entsprach. Dafs die Konstitution dieser Verbindung die des *Phenylbenzoylbenzoylamides* war, wurde durch die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure nachgewiesen, da man als Zersetzungsprodukte Benzoësäure und eine feste Base erhielt, welche durch Zusatz von Kali zu dem Produkte erhalten werden konnte. Nach dem Umkrystallisieren bildete dieselbe weifse, bei 123° schmelzende Nadeln und gab bei der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_4(C_7H_5O)NH_2$. Es bedarf keines anderen Beweises, dafs dieser Körper ein Benzoylphenylamin ist. Er bildet aufserordentlich charakteristische Salze.

Das Sulfat krystallisiert in Tafeln; das Hydrochlorid ist ein krystallinisches Magma, das Chloroplatinat krystallisiert ebenfalls und gab bei der Analyse 24,38 Pt (ber. 24,48). Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung, aus welcher das Phenylbenzoylbenzoylamid krystallisierte, erhielt Vf. noch eine kleine Menge eines in rhomboidalen Tafeln krystallisierenden und bei 170° schmelzenden Körpers. Dieser zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure bei 120° in Benzoësäure und eine feste, bei 103° schmelzende Base. Demnach ist der Körper ein isomeres Phenylbenzoylbenzoylamid. (Journ. Chem. Soc. **41**. 132—34. April.)

Kleine Mitteilungen.

Künstlicher Indigo. Zu den alkalischen Reduktionsmitteln, welche, ähnlich wie Trauben- oder Milchzucker, die Umwandlung der Orthonitrophenylpropiolsäure im künstlichen Indigo bewirken, gehören nach ferneren Erfahrungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein (Reichspatent) die Sulfide, Sulfhydrate, Polysulfide, sulfocarbonsauren und äthersulfocarbonsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden, und insbesondere die alkalischen Xanthogenate. Diese Reduktionsmittel wirken bereits in der Kälte und schneller beim Erwärmen in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Bei Anwendung der Xanthogenate tritt die Bildung des künstlichen Indigos vornehmlich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein. So bewirkt z. B. der Zusatz eines alkalischen Sulfhydrates zu der Lösung eines alkalischen Salzes der Orthonitrophenylpropiolsäure nach kurzer Zeit in der Kälte und sofort beim Erwärmen die Abscheidung eines Niederschlages, der aufser Indigoblau und freiem Schwefel auch noch violette und rote, in Alkohol lösliche Farbstoffe der Indigogruppe enthält. Noch energischer ist der Reaktionsverlauf bei der Anwendung eines alkalischen Polysulfides, das in konzentrierter Lösung und bis zum bleibenden Überschusse, zur konzentrierten Lösung eines alkalischen Orthonitrophenylpropiolates gesetzt, sofort die reichliche Abscheidung von künstlichem Indigo bewirkt.

Bei Anwendung xanthogensaurer Salze verfährt die genannte Fabrik folgendermaſsen:

1 kg Orthonitrophenylpropiolsäure wird in etwa der halben Gewichtsmenge kalten Wassers verteilt, darauf 0,5 kg kohlensaures Kali zugesetzt und nach erfolgter Neutralisation mit 1,5 kg xanthogensaurem Kali sorgfältig gemischt. Die entstandene Mischung läſst man bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen. Die Farbstoffbildung schreitet schnell vorwärts und ist beendigt, wenn unveränderte Orthonitrophenylpropiolsäure sich nicht mehr nachweisen läſst. Das dunkelblaue Produkt wird dann mit Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet und kann durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff oder Alkohol, weiter gereinigt werden.

Die vorerwähnten Ersatzmittel des Trauben- oder Milchzuckers und vorzugsweise die xanthogensauren Salze gestatten ebenfalls, den künstlichen Indigo direkt auf der Faser zu erzeugen. Man verdünnt z. B. das wie vorstehend bereitete Gemisch von orthonitrophenylpropiolsaurem Kali und xanthogensaurem Kali mit so viel Wasser oder Verdickungsmittel, als dem zu erzielenden Farbentone entspricht, und imprägniert, zeichnet oder bedruckt die Faser mit demselben. Die Mischung muſs baldmöglichst verwendet werden, da sie sich beim längeren Aufbewahren zersetzt. Man kann auch die Faser zuerst mit einem der genannten Salze präparieren und dann mit dem anderen Salze imprägnieren, zeichnen oder bedrucken. In allen Fällen tritt die Farbstoffbildung nach dem Trocknen bereits in der Kälte und schneller in einem Trockenraume ein. (D. Ind.-Ztg. 1882. 46. 1 Febr.)

Schmiedbares Gufseisen. Die Erfindung, Guſseisen durch nachträgliches Entziehen von Kohlenstoff schmiedbar und zähe zu machen, wurde bereits vor etwa 200 Jahren gemacht, geriet aber allmählich wieder in Vergessenheit. Es erscheint diese Thatsache gegenüber den groſsen Vorzügen, welche das Material bietet, fast unbegreiflich; bedenkt man, welche Schwierigkeiten das Schmiedeeisen seiner Verarbeitung in komplizierten Formen entgegensetzt, wie andererseits das Guſseisen durch seine Sprödigkeit für viele Maschinenteile absolut unanwendbar ist, so hätte die Erfindung eines Materiales, welches die Vorzüge der beiden genannten in sich vereinigt, ohne ihre Nachteile zu besitzen, epochemachend sein müssen. Nichtsdestoweniger geriet die Erfindung derart in Vergessenheit, daſs sie zu Anfang dieses Jahrhunderts in England aufs neue patentiert wurde, und erst von diesem Augenblicke an beginnt langsam das Wiederaufleben der Produktion.

Wie bekannt, ist die groſse Sprödigkeit des Guſseisens eine Folge seines hohen Kohlenstoffgehaltes, welcher aber zugleich die Schmelzbarkeit bedingt. Der geringe Kohlenstoffgehalt des Schmiedeeisens hat die groſse Zähigkeit dieses Materiales zur Folge, beeinträchtigt aber leider zugleich die Schmelzbarkeit. Die Fabrikation des schmiedbaren Guſseisens beruht daher darauf, daſs man Guſseisen zunächst in Formen gieſst und den fertigen Guſsstücken nachträglich einen Teil ihres Kohlenstoffgehaltes entzieht. Dies geschieht in sogen. Temperöfen, in welchen man die Guſsstücke mit sauerstoffhaltigen Substanzen zusammenbringt und bis zum Rotglühen erhitzt. Der Kohlenstoff des Eisens verbindet sich alsdann mit dem frei werdenden Sauerstoffe und entweicht als Kohlenoxydgas, und das Resultat ist ein kohlenstoffarmes, aber infolge dessen auſserordentlich zähes Material.

Zum Zwecke des Temperns werden die Guſsstücke in guſseiserne Gefäſse auf eine Schicht der sauerstoffhaltigen Substanzen gestellt und die Zwischenräume mit den letzteren ausgefüllt. Man bedient sich hierzu des Zinkoxydes, des Hammerschlages, des Braun- und Roteisensteines, und zwar am häufigsten wohl des letzteren. Die Dauer des Prozesses variiert zwischen 24 und 96 Stunden und richtet sich zunächst nach den Dimensionen der zu tempernden Eisenteile, sodann aber auch nach dem Grade, bis zu welchem getempert werden soll. Die Grenzen sind in

letzterer Hinsicht sehr weit gesteckt, indem es bei richtiger Eisenmischung möglich ist, den Kohlenstoff ganz oder doch bis auf geringe Spuren zu absorbieren.

Schwierig ist die richtige Wahl der Eisenmischung, da sich manche Eisensorten wegen Beimischung anderer Substanzen zum Tempern nicht eignen. Beispielsweise verhindern starke Manganbeimischungen das Entkohlen vollständig, weshalb manganhaltiges Spiegeleisen unverwendbar ist; ebenso schädlich sind in anderer Richtung starke Graphitausscheidungen (graues Eisen), indem sie entweder gar nicht verbrennen, oder aber im Innern des Gufsstückes hohle Räume verursachen. Am zweckmäfsigsten ist daher ein manganfreies Eisen von amorphem Kohlenstoffe, also weifses, resp. stark halbiertes Roheisen. Übrigens gehen die Ansichten in dieser Hinsicht auseinander und die Fabrikation des schmiedbaren Gusses beruht daher in der Praxis auf Erfahrung.

Das getemperte Eisen bildet, wenn gute Grundmassen gewählt werden, ein vorzügliches Material und giebt dem Schmiedeeisen an Festigkeit nur wenig nach. Es läfst sich mit Leichtigkeit mittels Feile und Meisel bearbeiten und polieren, sowie auch bei schwacher Rotglühhitze schmieden und schweifsen. Die vorjährige Ausstellung in Halle bot nach Berichten der dortigen Ausstellungszeitung interessante Kollektionen von Artikeln aus diesem Materiale dar, welche die ungemein mannichfache Anwendbarkeit desselben veranschaulichten. (Pol. Notizbl. **36.** 371—72. Mitte Dez. 1881.)

Reinigen von Mattgold. Man nimmt 80 g Chlorkalk, 80 g doppeltkohlens. Natron und 20 g Kochsalz, übergiefst mit etwa 3 l destilliertem Wasser und füllt auf Flaschen, die gut verkorkt zu erhalten sind. Beim Gebrauche legt man die angelaufenen Gegenstände in eine Schale, übergiefst sie mit der vorher tüchtig geschüttelten Flüssigkeit, so dafs sie gerade bedeckt werden und läfst einige Zeit darin liegen, in besonders hartnäckigen Fällen kann man auch etwas erwärmen. Hierauf werden die Gegenstände abgewaschen, mit Spiritus abgespült und in Sägemehl ausgetrocknet; dieselben sind in den meisten Fällen fast wie neu hergestellt. Eau de Javelle übt dieselbe Wirkung aus, kommt jedoch viel theurer. (Allg. Journ. der Uhrmacherkunst; Pol. Notizblatt **36.** 349.)

Verschiedene Wirksamkeit von Carbolöl und Carbolwasser, von G. WOLFFHÜGEL und G. VON KNORRE. In seiner Abhandlung über Desinfektion hat KOCH beobachtet, dafs Lösungen von Carbolsäure in Öl hinter den wässerigen Lösungen von gleicher Konzentration in der Desinfektionswirkung weit zurückstehen. Die Ursachen dieser Eigentümlichkeit der öligen Lösung zu erforschen, war der Zweck einiger Versuche. Soll ein Desinfektionsmittel zur vollen Wirkung kommen, so mufs es das Desinfektionsobjekt in allen seinen Teilen durchsetzen und in die demselben anhaftenden und innewohnenden Mikroorganismen eindringen. Wasser dringt, da es eine stärkere Kapillaritätserhebung zeigt als Öl, leichter ein, namentlich stöfst Öl bei Objekten, welche wasserhaltig sind, beim Eindringen in dieselben auf Hindernisse. Es ist aber immerhin möglich, dafs beim Zusammenkommen wässeriger und öliger Lösungen ein Austausch der gelösten Bestandteile stattfindet, insofern dieselben in beiden Flüssigkeiten löslich sind. Es wurde daher zu ermitteln versucht, ob aus Carbolöl an Wasser ebenso viel Carbolsäure unter gleichen Bedingungen übergeht als aus Carbolwasser an Öl. Es zeigte sich, dafs die Carbolsäure aus Carbolöl an Wasser nicht so reichlich abgegeben wird wie aus Carbolwasser an Öl. Als Ursache dieser Erscheinung darf die bessere Löslichkeit der Carbolsäure in Öl angesehen werden. In wieweit diese Eigentümlichkeit des Öles und seine geringere Neigung, in poröse feste Körper einzudringen und mit Flüssigkeiten sich zu mischen, als Ursache der Unwirksamkeit der Carbolsäure in öliger Lösung anzusprechen ist, läfst sich noch nicht bemessen, da es nicht ermittelt ist, wie sich Öl und Wasser in bezug auf die Abgabe der Carbolsäure an die Mikroorganismen selbst verhalten. Es wird aber das Öl als Lösungsmittel für die Carbolsäure überall da nicht verwandt werden können, wo innerhalb einer Desinfektionsfrist von 24 Stunden eine tödtende Wirkung auf Spaltpilze erforderlich ist, welche wasserhaltigen, festen und flüssigen Körpern, sei es als Sporen oder als Bacillen, anhaften oder innewohnen. (Mitteil. des kaiserl. Gesundheitsamtes; Ind.-Bl. **18.** 387. 20. Dez. 1881.)

Patente: C. M. WARREN, Paris. *Verfahren zur Gewinnung von Anthracen aus Steinkohlenteer.* Mischung des Teerrückstandes mit Petroleumrückständen, Auspressen des krystallisierten Anthracens. (D. P. 12933 v. 16. Juli 1880.) — G. WASSMUS, Berlin. *Spiritusfabrikation aus Kartoffeln unter Anwendung von Salzsäure und Erzeugung einer für das Vieh geniefsbaren Schlempe.* Bereitung der Maische in Hochdruck-Dämpfapparaten, dann Zusatz von Salzsäure, welche zuletzt durch Soda neutralisiert wird. (D. P. 13637 v. 17. Okt. 1880.) — A. WÜNSCHE, Egeln. *Darstellung von Essigsäure.* Anwendung eines Kolonnenapparates. (D. P. 13165 v. 11. Mai 1880.)

Inhalt: Andreasch, R., Synthesen der Sulfhydantoine mit Thioglykolsäure 361. — Anschütz, R., u. C. Bennert, Einw. von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure 356. — Arth, Einw. von Cyan auf Natriummenthol 363. — Baeyer, A., Verbb. der Indigogruppe 362. — Bedall, C., und O. Fischer, α-Oxychinolin 357. — Bernthsen, A., und G. Friese, Normale Dithiurethane 357. — Birnbaum, K., und H. Reinherz, Einw. von Jod auf aromat. Silbersalze 359. — Bleunard, A., und G. Vrau, Einw. von Jod auf Naphtalin bei hoher Temp. 364. — Böttinger, C., Verhalten von thioschwefels. Natron gegen Brenztraubensäure 356. — Calm, A., Umwandl. des α- und β-Naphtols in amidierte Naphtaline 363. — Cazeneuve, P., und Didelot, Physikal. Eigensch. des Dichlorcamphers 364. — Claus, A., Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin 361; Synthese der Homologen des Anilins 361. — Claus, A., und M. Dehne, Dichlornaphtalin und Chlornaphtol aus β-Naphtolsulfonsäure 363. — Claus, A., und E. Istel, Tetrabromchinolin u. Dijodchinolin 357. — Claus, A., und H. Oehler, Einw. v. Phosphorpentachlorid auf α-Naphtolsulfonsäure 363. — Clermont, Ph. de, und P. Chautard, Oxyd. von Pyrogallussäure in saurer Lösung 358. — Conrad, M., und M. Guthzeit, Chlormalonsäure und Derivate 356.

Damm, G., und L. Schreiner, Resorcinfarbstoffe 357. — Demarçay, M., Valenz des Schwefels 353. — Ditte, A., Zersetz. der Bleisalze durch Alkalien 355. — Dixon, H. B., Einfl. des Wassers auf die Verb. von Kohlenoxyd mit Sauerstoff 354. — Eisenberg, J., Mesidin 361. — Elsbach, L., Verbb. des Naphtochinons mit Toluidin und Äthylanilin 363. — Erlenmeyer, E., und A. Lipp, Phenyl-α-Amidopropionsäure 359. — Fischer, O., Kondensationsprod. aromat. Basen 361. — Friedländer, P., und H. Ostermaier, Carbostyril 361. — Gabriel, S., Phenylessigsäure 359. — Gabriel, S., und H. Steudemann, Hydrozimmtsäure 361. — Goldschmiedt, G., und J. Herzig, Verh. der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren u. der Anissäure bei der trocknen Destillation 359. — Goldschmidt, H., Synthese von Kohlenwasserstoffen 357. — Gresly, J., und F. Meyer, Mesitylenphtaloylsäure 359. — Griess, P., Einw. von Cyan auf Pikraminsäure 361. — Haller, A., Campholurethan 362. — Hanhart, U., Einw. v. Kupfer auf Benzotrichlorid 357. — Hell, C., und Fr. Urech, Einw. des Broms auf Schwefelkohlenstoff 354. — Heumann, K., Nomenclatur komplizierter Azoverbb. 357. — Heumann, K., u. P. Köchlin, Verh. der Chlorsulfosäure zu Metalloïden und Zinn 353. — Higgin, A., Dibenzoylaniline und Isomere 365. — Hjelt, Ed., Lactonbildung 356; Siedepunkte der Lactone 356; Einw. von Bromwasserstoff und Brom auf Diallylessigsäure 356; Caprolacton 356; Einw. von Wasser auf Isodibromcapronsäure 356; Oxypropylmalonsäure und dessen Lacton 356; Einw. von Brom auf Allylmalonsäure 356; Dilactone 356. — Hofmann, A. W., Einw. des Broms auf Amide 357; Darstell. der Amide einbas. Säuren der aliphatischen Reihe 357; Darst. der Senföle 357. — Jacobsen, O., und R. Neumeister, Bromchloral, Bromochloroform u. Chlorobromoform 356. — Jutz, G. W., Monochlorzimmtsäuren 361. — Kalischer, S., Molekularstruktur der Metalle 354. — Kauffmann, G., β-Naphtolaldehyd 363. — Kiliani, H., Darst. von Milchsäure 356; Saccharin 357. — Klinger, H., Bildungsweise von Trimethylsulfinjodür 357; Darst. von Azoxybenzol 357; Sulfobenzol 357. — Kubel, W., Basisch essigsaures Magnesium 356. — Kumpf, E., Absorption von Chlor durch Chlornatriumlösungen 354. — Künstlicher Indigo 366. — Knecht, E., Neues Isomeres des Orcins 357. — Knorr, L., Piperylhydrazin 361. — La Coste, W., Basen aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen 357; Halogenderivate des Chinolins 357. — Landolt, H., Molekularrefraktion flüssiger organ. Verbb. 356. — Langer, C., Gesetzmäfsigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine 361. — Laubenheimer, A., Orthodinitroverbb. 357. — Lellmann, E., Diphenylamin u. Paraditolylamin 361; Neue Klasse von Amidinen 361. — Liebermann, L., Trockne Destillationsprod. der Weinsäure 356. — Losanitsch, S. M., Einw. von Schwefelkohlenstoff auf p-Nitranilin 361; Einw. von Salpetersäure auf Tribromanilin 361. — Lunge, G., Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustande 354. — Lunge, H., Verh. der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure 354. — Mailfert, Über Ozon 358. — Meyer, F., Säuren aus den Xylolen und Phtalsäureanhydrid 359. — Meyer, P. J., Senfölglykolid 357. — Meyer, R., und E. Müller, Synthese der p-Propylbenzoës. 359; Konsitut. der Cumins. 359. — Meyer, V., Nitrosokörper u. die Ketinbildung 356. — Michaelis, A., und L. Gleichmann. Di- u. Triphenylphosphin 361. — Müller, C. L., u. G. Kircher, Einwirk. von Blei- und Mangansuperoxyd auf Halogenmetalle 354. — Neumeister, R., Bromdichloressigsäure und Chlordibromessigsäure 356. — Nietzki, R., Naphtylschwefelsäure 363. — Pawlewski, Br., Kritische Temperaturen flüssiger Körper 353. — Pechmann, H. v., Kondensationsprod. zweibasischer Fettsäuren 359. — Perkin, W. H., Einw. von Acetylchlorid auf Fumarsäure 356. — Philipp, J., Wolframbronzen 356. — Pinner, A., Kondensation des Acetons II. und III. Mitteil. 356. — Plagemann, A., Einw. von Aminen auf Dichlornaphtochinon 361. — Ponomareff, J., Cyan- und Cyanursäureäther 356. — Reinigen von Mattgold 367. — Reynolds, J. E., Apparat zur Verflüssigung von Ammoniak 353. — Roser, W., Terebinsäure 362. — Schulz, H., Einw. von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone 357. — Schmiedbares Gufseisen 366. — Senhofer, C., Naphtalintetrasulfosäure 363. — Skraup, Zd. H., Chinolinderivate 357. — Smith, B. E., Einw. von Phosgengas auf Diäthylnaphtylamin 363. — Thate, A., Verhalten der o-Nitrooxyphenylessigsäure gegen Reduktionsmittel 360. — Traube, M., Aktivierung des Sauerstoffs 353. — Treadwell, F. P., und E. Steiger, Nitrosoaceton und Ketin 356. — Vogt, G., und A. Henniger, Lutorcin, isomer mit Orcin 357. — Wallach, M., Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns 361. — Wallach, O., Oxaline und Glyoxaline 356; Basenbildung aus Säureamiden 361. — Waltz, G., Propyl- und Isopropylbernsteinsäure 356. — Warren, C. M., Verfahren zur Gewinnung von Anthracen aus Steinkohlenteer 367. — Wassmus, G., Spiritusfabrikation aus Kartoffeln unter Anwendung von Salzsäure und Erzeugung einer für das Vieh geniefsbaren Schlempe 367. — Weber, A., u. R. Heim, Darst. von aromat. Phosphorsäureäthern 361. — Will, W., Die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbind. 361. — Willgerodt, C., Einw. alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf p-Nitrochlorbenzol 359. — Wleügel, S., Nitrosobuttersäure 356; Nitrosoacetessigäther 356. — Wolffhügel, G., u. G. v. Knorre, Verschied. Wirksamkeit v. Carbolöl u. Carbolwasser 367. — Wroblewsky, E., Zur Frage über die Benzolformel 357; Oxydation des symmetrischen Nitroxylols 357. — Wünsche, A., Darstellung von Essigsäure 367. — Zimmermann, Cl., Eigensch. und Atomgew. des Urans 355. — Zimmermann, J., Einw. von Chloressigsäureäther auf Phenylendiamin 361. — Zincke, Th., Einwirkung von Aminen auf Chinone IV. und V. Mitteil. 361. — Zorn, W., Basicität der untersalpetrigen Säure 354.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 24. **Chemisches Central-Blatt.** 14. Juni 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Th. Schlösing, Über die *Absorption flüchtiger Körper unter Mitwirkung der Wärme.* Von welcher Ansicht über die Konstitution der Gase man ausgehen möge, so steht fest, dafs die Absorption derselben durch Reagenzien eine Wirkung der eigenen Beweglichkeit ihrer Moleküle ist. Hiernach würden nur solche Körper, deren Moleküle mit einer derartigen Beweglichkeit begabt sind, die Fähigkeit besitzen, bei einem raschen Durchgange durch ein Reagens absorbiert zu werden. Nun aber befinden sich in manchen Fällen die Körper, deren Absorption man erstrebt, im Zustande eines aus kleinsten flüssigen oder festen Teilchen bestehenden Staubes, welcher in einem Gasgemenge suspendiert ist. Diese Staubteilchen besitzen keine eigene Bewegung. Beim Durchgang durch Absorptionsmittel werden sie nur infolge von sozusagen zufälligen Zusammenstöfsen mit jenen absorbiert, aber sie besitzen in keinem Falle die Fähigkeit, sich selber zu bewegen und sich wie die gasförmigen Moleküle in dem Reagens zu verteilen und die Moleküle desselben aufzusuchen. Der Vf. hat sehr oft einen Vorlesungsversuch ausgeführt, welcher zeigt, wie schwer es ist, staubförmige Körper zur Absorption zu bringen. Man fülle eine lange, fast horizontale Glasröhre mit Ammoniakflüssigkeit und lasse am unteren Ende Luft, mit Salzsäuregas beladen, Blase für Blase eindringen. Man sollte glauben, dafs die Flüssigkeit in einem Moment alle Säure absorbieren müfste; dem ist aber nicht so. Denn das Ammoniakgas verteilt sich in den Blasen, begegnet hier der Säure und bildet damit einen weifsen Staub von Chlorammonium, welcher während des langsamen Durchganges der Blasen durch die lange Röhre der Absorption fast widersteht und mit der austretenden Luft entführt wird.

Um dieser Schwierigkeit der Absorption flüchtiger Körper in der Industrie zu begegnen, hat man sich genötigt gesehen, die Absorptionsgefäfse ganz unverhältnismäfsig grofs zu machen. Es giebt indes ein sehr einfaches Mittel, die Staubmoleküle in Form von Gas zurückzuhalten, indem man ihnen in geeigneter Weise Wärme mitteilt, um ihnen dadurch den Gaszustand, welchen sie während der Abkühlung verloren haben, wieder zu erteilen, oder besser noch, die Abkühlung überhaupt zu vermeiden. Die Zweckdienlichkeit dieses Verfahrens hat Vf. durch folgende Versuche nachgewiesen.

1. Ein Luftstrom, beladen mit flüssigem Schwefelsäurestaub, wird durch eine in einem Ofen liegende, mit Kochsalzstückchen gefüllte Röhre geleitet. So lange die Röhre kalt ist, tritt ein Gemenge von Schwefelsäure- und Salzsäuredämpfen aus. Erhitzt man sie auf 350°, so entweicht nur Salzsäure, aber keine Spur von Schwefelsäure mehr. Letztere ist bei der genannten Temperatur gasförmig geworden und wirkt auf das Kochsalz ein.

2. Man injiziert Salzsäuregas in einen Strom kalter Luft, welcher durch eine vertikale, mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre aufsteigt, durch die man Wasser laufen läfst. In diesem Falle entweichen Salzsäurenebel aus dem Apparat. Umgiebt man jetzt die Röhre mit einem Mantel, in welchem man Wasserdampf zirkulieren läfst, und injiziert zu gleicher Zeit einen Dampfstrahl in den Luftstrom, so ist die Absorption vollkommen. Die austretende Luft konnte bei diesem Versuche drei Stunden lang durch eine Lösung von

Silbernitrat geleitet werden, ohne diese zu trüben. Man kann das durch die Röhre fließende Wasser so bemessen, daß man eine Salzsäurelösung erhält, deren Zusammensetzung nahezu dem bei 110° destillierenden beständigen Hydrat entspricht, welches sich für die Darstellung von Chlor nach dem WELDON'schen Prozeß eignet.

3. Staubförmiges Ammoniumcarbonat wurde mit einem Luftstrom durch einen kleinen Koksturm geleitet, in welchen man verdünnte Schwefelsäure fließen ließ: Es wurde ein Teil des Alkali nach außen hin entführt. Als man aber die Temperatur auf 100° steigerte, war die Absorption vollständig und erfolgte fast momentan.

Die Ursache, weshalb man noch nicht an dieses einfache Mittel zur Absorption des Rauches flüchtiger Körper gedacht hat, erblickt der Vf. in einer Verwirrung der Ideen. Man hat die Absorption dieses Rauches mit der Kondensation von Dämpfen in Destillationsapparaten assimiliert und sie wie letztere durch Abkühlung zu bewirken versucht. Der Vf. hat die Anwendung von Wärme zur Absorption von Ammoniumcarbonat bereits in zwei verschiedenen industriellen Fällen mit vielem Erfolg bewirkt. Er beabsichtigt, dieselbe auch zur Bestimmung der Salpetersäure in der Atmosphäre anzuwenden. BOUSSINGAULT hat gezeigt, daß diese Säure hier nur in Verbindung mit Ammoniak in Form eines feinen Salzstaubes existieren könne. Vf. hat sich überzeugt, daß das Ammoniumnitrat bei 100° eine genügende Dampfspannung besitzt, um vollständig innerhalb der Luft in Dampf verwandelt zu werden. Es bleibt nur noch übrig, den für diesen Zweck am geeignetsten Apparat zu konstruieren. (C. r. **95**. 1187—89. [24.*] April.)

H. Schröder, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraktion flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Zusammensetzung.* (WIED. Ann. **15**. 636—75. März.)

W. Ramsay, Über *Molekularvolumen.* (Chem. N. **45**. 183—84. 28. [20.] April. London, Chem. Soc.)

H. E. Roscoe und **A. Schuster,** Über das *Spektrum des Terbiums.* Die Vff. haben dieses Spektrum mit großer Sorgfalt gezeichnet. Es diente dazu eine Probe eines Oxydes, welches Philippium, wenn dasselbe existierte, in großer Menge hätte enthalten müssen. Gleichwohl zeigten sich im Spektrum mit Ausnahme einer einzigen Linie nur solche des Yttriums und Terbiums. (Chem. N. **45**. 184. 28. [20.] April. London, Chem. Soc.)

Walther Hempel, Die *Konservierung von Gegenständen aus vulkanisiertem Gummi.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 914. 24. [14.] April.)

Berthelot, Über die *Wechselzersetzung der Haloidsalze des Quecksilbers durch die Wasserstoffsäuren und durch die Haloidsalze des Kaliums.* Die Wärmemenge, die bei der Verbindung des Kalis und des Quecksilberoxydes mit verdünnten Wasserstoffsäuren entwickelt wird ist:

HCl (1 Äq. = 4 l) + KO (1 Äq. = 2 l) = KCl verdünnt + HO bei 18° +13,6 cal
„ „ „ bei 8° +14,0 „

oder + 13,6 + 0,04 (18 — t) bei der Temperatur t.

Dieselben Werte gelten für das gelöste Bromid und Jodid. Die Bildung von krystallisiertem KCl, wenn man von denselben gelösten Komponenten ausgeht, entwickelt bei 18° + 18,0 cal. Diese Menge verändert sich kaum mit der Temperatur, weil die Lösungswärme des Salzes im umgekehrten Sinne um eine fast gleiche Größe variiert (—0,038 für einen Grad). Die Bildung von krystallisiertem KBr giebt +18,8, eine Zahl, welche für nahe gelegene Temperaturen unter denselben Gründen dieselbe bleibt; ebenso für krystallisiertes KJ: +18,8 cal.

Endlich hat man:

HCy (1 Äq. = 2 l) + KO (1 Äq. = 2 l) = KCy verdünnt + 2HO gegen 15° entw. +2,96 cal.
HCy (1 Äq. = 2 l) + KO (1 Äq. = 2 l) = KCy fest + 2HO gegen 15° entwickelt + 5,8 cal.

Die Änderung dieser Zahlen mit der Temperatur ist unbekannt.

Quecksilbersalze. 1. *Chlorid.*

HCl (1 Äq. = 4 l) + HgO gefällt = HgCl verdünnt + HO bei 15° entw. + 9,5 cal
„ „ „ bei 5° „ +10,1 cal.

Diese Zahlen sind nicht direkt gemessen worden, sondern aus der beim Fällen des Quecksilberchlorids durch Kali entwickelten Wärme abgeleitet. Krystallisiertes HgCl aus denselben Komponenten entw. +11,0 cal.

2. *Bromid.*

HBr (1 Äq. = 40 l) + HgO gefällt = HgBr gelöst + HO gegen 12° ent. +13,7 cal
Krystallisiertes Salz . . . . +15,4 cal.

Diese Menge, welche sich auf sehr verdünnte Flüssigkeiten bezieht, ist durch fünf verschiedene Versuche bestimmt worden mit Hilfe von reciproken Reaktionspaaren (Essai de Mécanique chimique 1. 59 und 68) wie die folgenden:

(HCl + HgBr) und (HgCl + HBr)	. . . . .	+13,8 cal
(HCy + HgBr) und (HBr + HgCy)	. . . . .	+13,7 „
(KBr + HgCl) und (KCl + HgBr)	. . . . .	+13,8 „
(KBr + HgCy) und (KCy + HgBr)	. . . . .	+13,6 „
(HgBr + KJ) und (KBr + HgJ rot)	. . , .	+13,7 „.

Man wird die grofse Verschiedenheit bemerken, welche zwischen den Bildungswärmen des gelösten Quecksilberchlorids und -bromids aus den zwei Wasserstoffsäuren besteht. Diese Ungleichheit ist ausnahmsweise, denn die Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure entwickeln fast dieselbe Wärmememenge bei der Bildung der gelösten alkalischen Salze und der meisten Metallsalze. Die Ungleichheit würde sich wahrscheinlich auch, und in noch höherem Grade, für die Jodwasserstoffsäure bei der Bildung von gelöstem Quecksilberjodid wiederfinden, aber die Löslichkeit dieses Salzes ist zu schwach, um eine genaue Beobachtung zu erlauben.

3. *Jodid.*

HJ (1 Äq. = 4 l) + HgO gefällt = HgJ rot gefällt + HO, gegen 15° entw. +23,2 cal, die Bildung von HgJ gelb giebt: +21,7 cal.

Diese Zahl leitet sich aus der Fällung des Quecksilberchlorides durch Jodkalium nach gleichen Äquivalenten ab:

HgCl (1 Äq. = 4 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 15° entw. + 13,64 cal,

ein Wert, welchen man passend blofs auf 13,79 cal erhöht, um der geringen Menge Quecksilberjodid, welches gelöst bleibt, Rechnung zu tragen. (Ann. Chim. Phys. [5.] 4. 502.) Vf. fand neuerlich bei 14° für die Reaktion (nicht korr.) +13,54 cal, und bei Gegenwart von 1 Äq. HCl + 13,61 cal.

HgCl (1 Äq. = 4 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 10° entw. +13,74 cal.

Vergleichen wir nun noch die Wärmen, die bei der Umwandlung der verdünnten Wasserstoffsäure und der zwei Oxyde in feste Salze entwickelt werden.

Die Bildung des festen Kaliumchlorides KCl entwickelt +18,0 cal, die des Kaliumbromides +18,8 cal, die des Jodids KJ +18,8 cal, Zahlen, welche einander sehr nahe stehen. Bei den entsprechenden Quecksilbersalzen ist die Ungleichheit viel gröfser, denn man hat für HgCl fest +11,0 cal; für HgBr + 15,4; für HgJ rot +23,2; für HgJ gelb +21,7 cal.

Diese Ungleichheiten werden die bestimmende Ursache der Wechselzersetzungen, welche bald näher auszuführen sein werden und welche sich ebenso wohl zwischen den gelösten wie zwischen den festen Körpern vollziehen. Ähnliche Relationen finden sich bei den Silbersalzen, unter der für theoretische Erörterungen weniger günstige Bedingung, dafs die Silberhaloïdsalze einzig und allein in festem und unlöslichem Zustande vorhanden sind, während die Quecksilbersalze unter beiden Formen, fest und gelöst, studiert werden können.

4. *Cyanid.*

HCy (1 Äq. = 12 l) + HgO gefällt = HgCy gelöst + HO gegen 15° +15,5 cal.

Vf. fand ferner bei 11°:

{HgCy (1 Äq. = 2 l) + HCl (1 Ä. = 2 l)	. . . . .	—0,04 cal
{HgCl „ HCy „	. . . . .	+5,36 cal.

Zahlen, aus denen sich nach der Relation (N—N') 5,36 + 0,04 ergiebt.

HCy verdünnt + HgO = HgCy verdünnt + HO bei 11°	+9,7 + 5,4 =	+15,1 cal
{HgCy (1 Äq. = 4 l) + HJ (1 Äq. = 2 l) bei 9°	. . . . . .	+ 8,0 „
{HgJ rot + HCy (1 Äq. = 6 l)	. . . .	— 0,04 „.

Hieraus folgt:

HCy verdünnt + HgO = HgCy verdünnt bei 9° +23,2—8,0 = +15,2 cal.

Das Mittel der drei Zahlen ergiebt sich 12° + 15,3; für das feste Salz hat man dann +16,8 cal.

Saure Salze. Die Haloïdsalze der Metalle im allgemeinen und diejenigen des Quecksilbers im besonderen vereinigen sich mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren zu sauren krystallisierten, wohl bestimmten Salzen. Die meisten dieser Salze erleiden eine teilweise Dissociation selbst in verdünnten Lösungen; folgendes sind neue Beweise hierfür in betreff der Quecksilbersalze.

Krystallisiertes Quecksilberjodid (rot) löst sich leicht in verdünnter Jodwasserstoffsäure und diese Auflösung entwickelt:

HgJ + 2HJ (1 Äq. = 2 l): + 2,8 cal; + 4HJ . . . +2,9 cal,

also Werte, fast identisch mit der Lösungswärme des Quecksilberjodids in verdünntem Jodkalium. Die Wärmeentwickelung ist fast die gleiche mit einer zweifach verdünnten Säure, wodurch die Stabilität der Verbindung begrenzt wird. Man könnte also annehmen, daſs sich eine wahre *Quecksilberjodwasserstoffsäure* bildet, entsprechend einer ganzen Reihe von Doppelsalzen; ein solcher Körper würde analog den komplexen Säuren sein, welche von den allgemein bekannten Metallcyaniden derivieren. Erwägt man überdies, daſs die Auflösung des Quecksilberjodids in Jodkalium dieselbe Wärmemenge entwickelt wie in Jodwasserstoffsäure, so folgt daraus, daſs die Sättigung des Kalis durch Jodwasserstoffsäure, sei sie frei oder bereits mit Quecksilberjodid verbunden, dieselbe Wärmemenge entwickelt, nämlich +13,6 cal. Dies zeigt, daſs die komplexe Säure eine starke Säure ist, vergleichbar mit den Wasserstoffsäuren, ebenso wie die Ferro- und die Ferricyanwasserstoffsäuren. Dieselbe Bemerkung machte schon Thomsen für die Platinchlorwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure und das Quecksilberbromid vereinigen sich ebenfalls unter Wärmeentwickelung selbst in sehr verdünnten Lösungen.

HgBr krystallisiert	+ 2HBr	(1 Äq. = 2 l) bei 11°	. . .	+1,5 cal
„ „	+ 6HBr	„	. . .	+1,5 „
HgBr (1 Äq. = 40 l)	+ 2HBr	(1 Äq. = 2 l) bei 11°	. . .	+2,7 „ (1)
„ „	+ HBr	„	. . .	+1,7 „.

Das neue Salz, welches sich hier bildet, ist zum Teil dissociiert, wie dies die Veränderung der Wärmeentwickelung mit der Quantität der Säure und mit der Verdünnung zeigt.

Es ist hier der Ort, daran zu erinnern, daſs das gelöste Quecksilberbromid (1 Äq. = 40 l) sich mit dem Kaliumbromid (1 Äq. = 2 l) unter Wärmeentwickelung verbindet: nämlich +2,5 cal für gleiche Äquivalente: es existiert also ebenfalls Parallelismus zwischen der Bildung des sauren Salzes und der des Doppelsalzes.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure und das gelöste Quecksilberchlorid geben:

HCl (1 Äq. = 4 l) + HCl (1 Äq. = 2 l) bei 9° entw. . . +0,5 cal,

eine Menge, vergleichbar mit HgCl gelöst + KCl gelöst (+0,4 cal).

Ditte hat gezeigt, daſs wirklich saure Salze des Quecksilberchlorids bestehen, und Vf. hat die Bildungswärme der Doppelsalze gemessen. Die einen wie die anderen sind zum Teil in ihren Lösungen dissociiert.

Bemerkt sei noch, daſs die Bildungswärme des sauren Quecksilberchlorides in gelöstem Zustande (+0,5 cal) viel geringer ist als die des sauren Bromids (+2,7 cal) und auch geringer als die des sauren Jodids (+2,8 cal + S, wenn S die Lösungswärme des Quecksilberjodids in Wasser ist). Dies scheint eine Dissociation der sauren Salze anzuzeigen, welche gröſser ist für das Bromid als für das Jodid und auch gröſser für das Chlorid, ein Schluſs, der mit den chemischen Eigenschaften der Lösungen übereinstimmt.

Cyanwasserstoffsäure und Quecksilbercyanid.

HgCy (1 Äq. = 4 l) + HCy (1 Äq. = 2 l) bei 10,8° . . +0,02 cal,

d. h., es ist keine merkliche Wärmeentwickelung vorhanden, während

HgCy gelöst + KCy gelöst . . . . +6,2 cal

entwickelt. Die Cyanwasserstoffsäure und das Quecksilbercyanid scheinen sich also in verdünnten Lösungen nicht in merklichen Mengen zu verbinden. Dagegen übersteigt die Bildungswärme und die Stabilität der Doppelcyanide des Quecksilbers und der Alkalimetalle diejenige der Doppelsalze anderer Halogene. Die entsprechende Säure würde vollständig oder nahezu vollständig bei Gegenwart von Wasser dissociiert werden, wäh-

rend die Silbercyanwasserstoffsäure wenigstens in gelöstem Zustande erhalten werden kann und die Ferrocyanwasserstoffsäure beständig ist.

Doppelsalze. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten, auf die Doppelsalze des Quecksilbers bezüglichen Thatsachen zusammengestellt:

Formel	Auflösung in Wasser	Bildung des krystallisierten Salzes	Bildung im gelösten Zustande
KCl,HgCl . . .	— 7,5 cal bei 14°	+1,9 cal	+0,39 cal bei 14°
KCl,HgCl,HO . .	— 8,3 „ „ 14°	+2,7 „	„
KCl,2HgCl . . .	— 9,5 „ „ 14°	+2,4 „	+0,43 „ „ 14°
KCl,2HgCl,2HO . .	—11,3 „ „ 14°	+4,2 „	„
2KCl,3HgCl . . .	—16,8 „ „ 14°	+4,3 „	+0,8 „ „ 14°
2KCl,3HgCl,3HO . .	—19,6 „ „ 14°	+6,9 „	„
2KCl + HgCl . .	„	„	+0,61 „ „ 14°
KBr,2HgBr . . .	— 8,9 „	+3,1 „	+2,75 „ „ 8°
KBr,2HgBr,2HO . .	—12,2 „	+6,4 „	
KBr + Hg . . .	„	„	+2,5 „ „ 8°
2KBr + HgBr . .	„	„	+4,1 „ „ 8°
4KBr + HgBr . .	„	„	+4,8 „ „ 8°
KJ,2HgJ . . .	„	+2,1 (rotes Jodid) +5,1 (gelbes Jodid)	„
KJ,2HgJ,2HO . .	„	+2,3 (rotes Jodid) +5,3 (gelbes Jodid)	„
HgCy,KCy . . .	— 7,0 „	+8,8 cal	+6,2 cal bei 14°
2HgCy + KCy . .	„	„	+7,1 „ „ 14°
4HgCy + KCy . .	„	„	+7,3 „
HgCy + 2KCy . .	„	„	+6,3 „ „ 14°
HgCy + 4KCy . .	„	„	+6,4 „
HgCl + HgBr . .	— 3,2 „	fast gleich Null	—
HgCl + HgJ . .	„	(Jd. aus rotem HgJ)	„
HgBr + HgJ . .	„	(Jd. aus rotem HgJ)	„
HgCl,HgCy . . .	— 2,7 „	fast gleich Null	+0,2 „ „ 14°
KJ,2HgCy . . .	—12,0 „ bei 14°	+6,5 cal	+2,7 „ „ 14°
KJ,2HgCy,½HO . .	—12,4 „	+6,9 „	„
4HgCy + KJ . .	„	„	+3,0 „
KJ + HgCy . . .	„	„	+1,9 „ „ 14°
2KJ + HgCy . .	„	„	+2,3 „ „ 14°
4KJ + HgCy . .	„	„	+2,5 „
KBr,2HgCy . . .	—11,9 „ bei 9°	+3,9 cal	+0,5 „ „ 9°
KBr,2HgCy,3HO . .	—12,7 „	+4,7 „	„
4HgCy + KBr . .	„	„	+0,59 „
KBr + HgCy . .	„	„	+0,4 „ „ 9°
2KBr + HgCy . .	„	„	+0,7 „ „ 9°
4KBr + HgCy . .	„	„	+1,0 „
KCd,2HgCy . . .	— 9,0 „ bei 9°	+1,6 cal	+0,15 „ „ 9°
KCl,2HgCy,2HO . .	—10,4 „ „ 14°	+3,0 „	„
4HgCy + KCl . .	„	„	+0,20 „
KCl + HgCy . .	„	„	+0,12 „ „ 9°
2KCl + HgCy . .	„	„	+0,26 „ „ 9°
4KCl + HgCy . .	„	„	+0,32 „

Diese Resultate werden das Studium der Wechselzersetzungen in Lösungen ermöglichen: die Reaktionen vollziehen sich unveränderlich nach den Prinzipien der gröſsten Arbeit, vorausgesetzt, daſs man die Existenz der Doppelsalze und der sauren Salze in Rechnung zieht.

Beginnen wir zu diesem Zwecke mit den Cyaniden:

I. *Cyanide und Chloride. Reziproke Wirkung der Säuren.*

{HgCl (1 Äq. = 4 l) + HCy (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . . . . . +5,36 cal
{HgCy (1 Äq. = 4 l) + HCl (1 Äq. = 2 l) „ . . . . . . —0,04 „ .

Die Cyanwasserstoffsäure müfste, wenn sie die Chlorwasserstoffsäure vollständig verdrängt +15,3—9,7 = +5,6 entwickeln, eine Zahl, welche sich nicht sehr von +5,4 entfernt, besonders wenn man die Differenzen der Temperatur und der Konzentration in Rechnung zieht.

Vf. hat schon auf diese totale oder nahezu totale Verdrängung der verdünnten Chlorwasserstoffsäure durch Cyanwasserstoffsäure gegenüber dem Quecksilberoxyd hingewiesen. Er hat auch gezeigt, warum diese Reaktion umgekehrt ist, wenn man mit wasserfreiem Salze und Chlorwasserstoffgas arbeitet, da dieses Gas überdies noch die ganze Wärme, welche bei der Bildung seiner Hydrate in verdünnter Lösung verloren wird, entwickelt.

Mit den konzentrierten Lösungen der Wasserstoffsäure geht das Deplacement gleichmäfsig von statten, und nach dem Verhältnisse, welches der Quantität der freien, d. h. nicht mit Wasser verbundenen Wasserstoffsäure, welche in den Lösungen existiert, entspricht. (C. r. **94.** 604—10. [6.*] März.)

Berthelot, *Doppelte Zersetzungen der Haloïdsalze des Quecksilbers.* 1. *Cyanide und Chloride.* Gegenseitige Einwirkung der Alkali- und Quecksilbersalze.

{HgCl (1 Äq. = 4 l) + KCy (1 Äq. = 2 l) bei 13° . . . . . +17,0 cal
{HgCy (1 Äq. = 4 l) + KCl (1 Äq. = 2 l) . . . . . + 0 1 „ .

Die Rechnung ergiebt unter der Voraussetzung einer vollständigen Zersetzung für

HgCl + KCy = HgCy + KCl bei 13°: . . (+15,3 + 13,8)—(9,6 + 2,9) = +16,6 cal, anstatt +16,9 cal.

Zur Kontrolle liefs man überschüssiges Cyankalium einwirken:
HgCl (1 Äq. = 4 l) + 2KCy (1 Äq. = 2 l) bei 13° . . . . . +23,3 cal
HgCl (1 Äq. = 4 l) + 8KCy „ . . . . . +23,5 „ .

Diese Zahhlen stimmen mit der vollständigen Umwandlung des Quecksilbercyanids in Doppelcyanid, HgCy,KCy, überein, welche mit 2KCy: +23,2 cal, und mit 4KCy: +23,4 cal geben mufs.

Dagegen hat ein Überschufs von Quecksilberchlorid geringen Einflufs:

2HgCl (1 Äq. = 4 l) + KCy (1 Äq. = 2 l) . . . . +17,3 cal
4HgCl (1 Äq. = 4 l) + KCy „ . . . . +17,5 „ .

Die kleinen Abweichungen dieser Zahlen von +17,0 cal sind auf ungleiche Verdünnungen und auf die Bildung anderer Doppelsalze zurückzuführen. In der That hat man:

HgCl (1 Äq. = 4 l) + HgCy (1 Äq. = 4 l) . . + 0,2 cal.

Endlich ist die Bildungswärme des Quecksilbercyanids derart, dafs sie die Zersetzung des Kaliumquecksilbercyanids durch das Quecksilberchlorid bewirkt:

HgCy,KCy (1 Äq. = 6 l) + HgCl (1 Äq. = 4 l) bei 9° +10,0 cal.

Die Umwandlung in 2HgCy gelöst + KCl gelöst würde nach der Rechnung + 16,6—6,2 = +10,4 cal verlangen. Das Gemenge der beiden letzteren Salze giebt +0,1 und etwas mehr mit einem Überschusse von KCl.

2. *Cyanide und Bromide.* Reziproke Einwirkung der Säuren.

{HgBr (1 Äq. = 40 l) + HCy (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . . . . +1,75 cal
{HgCy (1 Äq. = 40 l) + HBr (1 Äq. = 2 l) „ . . . . . +0,3 „ .

Die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen, +1,45, entspricht nahezu derjenigen der Neutralisationswärmen: +15,3—13,8 = +1,5, und zeigt die vorwiegende Deplacierung der Bromwasserstoffsäure durch Cyanwasserstoffsäure an. Die Zahl der zweiten Reaktion zeigt trotz der grofsen Verdünnung eine Teilung an, welche die Folge der Bildung eines Quecksilberbromid-Bromhydrates ist.

Man kann sich leicht hiervon Rechnung geben, wenn man bedenkt, dafs diese Bildung bei überschüssiger Bromwasserstoffsäure bis zu +2,7 cal entwickeln kann, welche Zahl gröfser als 1,5 ist. Aber die Bildung dieses Salzes verlangt die teilweise Zersetzung

des Quecksilbercyanids durch Bromwasserstoffsäure. Es tritt demnach Teilung ein, welche durch die Dissociation des sauren Salzes geregelt ist; nach obigen Zahlen bleiben ungefähr $^4/_5$ des Quecksilberbromids mit Cyanwasserstoffsäure und nur $^1/_5$ mit Bromwasserstoffsäure verbunden. Jedenfalls steht fest, daſs die beiden Wasserstoffsäuren selbst in verdünnten Flüssigkeiten einen Gleichgewichtszustand herstellen.

Mit wasserfreiem Salze und gasförmigen oder konzentrierten Wasserstoffsäuren erfolgt die Verdrängung wegen der Energie der wasserfreien Säure glatter, da diese die Energie der verdünnten Säure um ihre ganze Hydratationswärme übertrifft. Für die reciproken Wirkungen der Salze hat man:

{HgBr krystallisiert	+ KCy	(1 Äq. = 2 l) bei 11°	. .	+11,3 cal
„	+ 2KCy	„	. .	+17,3 „
„	+ 4HCy	„	. .	+18,0 „
{HgCy (1 Äq. = 4 l)	+ KBr	(1 Aq. = 2 l) bei 12°	. .	+ 0,41 „
„	+ KBr	„	. .	+ 0,48 „
„	+ KBr	„	. .	+ 0,59 „
{HgCy (1 Äq. = 4 l)	+ 2KBr	(1 Äq. = 2 l) bei 10°	. .	+ 0,67 „
	+ 4KBr	„	. .	+ 0,97 „.

Als Verifikation mag gelten, daſs die Differenz 11,3—0,4 = +10,9 ebenso groſs ist wie die berechnete Differenz (15,3 + 13,9)—(15,4 + 2,9) = +10,9 cal.

Die zwei Zahlen 11,3 und 10,9 stehen einander so nahe, daſs man daraus eine fast vollständige Zersetzung von HgBr + KCy in HgCy + KBr folgern darf, d. h. der reciproke Austausch der Basen zwischen der Bromwasserstoff- und der Cyanwasserstoffsäure repräsentiert das Hauptphänomen, indem jede Säure mit der Base verbunden bleibt, mit der sie die meiste Wärme entwickelt. Die durch die umgekehrte Reaktion des Quecksilbercyanids auf das Bromkalium entwickelte Wärme, +0,4, weist auf ein weitergehendes Phänomen, wie z. B. die Bildung eines Bromcyanids 2HgCy,KBr hin. Durch Vermehrung der Menge des Quecksilbercyanids steigert man auch, wie die obigen Versuche zeigen, die Menge dieses Doppelsalzes. Wenn man dagegen zwei Äquivalente Cyankalium anwendet, so wird die Bildung des Doppelcyanids, HgCy,KCy, überwiegend. Sie verlangt a priori: +10,9 + 6,2 = +17,1; der Versuch ergab +17,3; mit 4KCy berechnet sich +17,3, während +18,0 gefunden wurden. Dasselbe Doppelcyanid wird durch Quecksilberbromid unter Bildung von Bromkalium und von Quecksilbercyanid zersetzt:

HgCy,KCy (1 Äq. = 6 l) + HgBr (1 Äq. = 40 l) . . + 6,4 cal.

Für geringere Verdünnungen berechnet sich +12,6—6,2 + 0,5 = +6,9, welche Zahl eben in Anbetracht der verschiedenen Konzentrationsverhältnisse mit jener gut übereinstimmt.

3. *Cyanide und Jodide.* Reciproke Wirkungen der Säuren.

HgCy (1 Äq. = 4 l) + HJ (1 Äq. = 2 l) bei 9° . . + 8,0 cal.

Ein Teil des HgJ wird abgeschieden: die vollständige Zersetzung unter Bildung von HgJ + HCy gelöst, würde 23,2—15,3 = +7,9, verlangen. Man wird bemerken, daſs das Quecksilbercyanid durch Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Quecksilberjodid zersetzt wird, während zwischen der Cyanwasserstoffsäure und dem Quecksilberchlorid oder dem Quecksilberbromid die umgekehrte Zersetzung eintritt. Es tritt demnach eine Umkehrung der Reaktion ein, wenn man von der Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure zur Jodwasserstoffsäure übergeht, da diese Wasserstoffsäuren der Cyanwasserstoffsäure immer entgegengesetzt sind. Diese Umkehrung ist die Folge der relativen Gröſse der Neutralisationswärmen dieser verschiedenen Salze durch Quecksilberoxyd. In der That übertrifft die Cyanwasserstoffsäure (+16,8 cal für festes Salz) die Bromwasserstoffsäure (+15,4) und die Chlorwasserstoffsäure (+11,9 cal), aber sie wird ihrerseits durch die Jodwasserstoffsäure (+23,2 cal) übertroffen. Gleichwohl ist die Reaktion nicht vollständig, und die umgekehrte tritt immer in geringerem Maſse ein. Das rote Quecksilberjodid, mit einer Lösung von Cyanwasserstoffsäure (HCy = 2 l) verrieben, löst sich darin in geringer Menge unter schwacher Temperaturerniedrigung, was sich durch die Bildung von sauren Salzen erklärt.

Die Bildung solcher Salze resultiert aus folgendem Versuch:

HgCy (1 Äq. = 4 l) + 4HJ (1 Äq. = 2 l) entw. bei 9° . +10,8 cal,

wobei kein permanenter Niederschlag entsteht: das Quecksilberjodid löst sich also hier unter Entwickelung von 2,8 cal, genau so wie in reiner Jodwasserstoffsäure. Um den wahren Wert, welcher die umgekehrte Reaktion der Cyanwasserstoffsäure auf das Quecksilberjodid bewirkt, zu erkennen, genügt es, zu dieser Zahl die (bis jetzt nicht gemessene)

Bildungswärme des krystallisierten sauren Salzes und die durch Bildung des krystallisierten Jodocyanürs entwickelte Wärmemenge hinzuzuaddieren und hierauf die Summe dieser drei Effekte mit der Bildungswärme des Quecksilberjodids aus äquivalenten Mengen Jodwasserstoffsäure und Quecksilbercyanid zu vergleichen. In allen Fällen erfolgt die umgekehrte Reaktion der Cyanwasserstoffsäure auf das Quecksilberjodid immer nur in sehr geringen Mengen, einmal weil sie die Bildung von Jodwasserstoffsäure durch die direkte Reaktion voraussetzt, da diese zur Erzeugung eines sauren Salzes nötig ist, und dann weil das saure Salz und das Doppelsalz in dissociiertem Zustande nur in dem Ver- Verhältnisse intervenieren, in welchem sie unter den Versuchsbedingungen in isoliertem Zustande existieren können. (Essai de Mécanique chimique II. 442 u. 670.)

Für die reciproken Reaktionen der Salze hat man:

HgJ (rot, krystallisiert)	+ KCy (1 Äq. = 8 l)	bei 11°	löst sich unter Entwickelung von	+5,2 cal
„	+ 2KCy	„	löst sich unter Entwickelung von	+9,7 cal
„	+ 4KCy	„	löst sich unter Entwickelung von	+9,9 cal
KJ (1 Äq. = 2 l)	+ HgCy (1 Äq. = 4 l)	bei 14°	. . . . .	+1,95 „
„	+ 2HgCy	„	. . . . .	+2,7 „
„	+ 4HgCy	„	. . . . .	+3,0 „
2KJ „	+ HgCy	„	. . . . .	+2,3 „
4KJ „	+ HgCy	„	. . . . .	+2,5 „.

Die beobachtete Differenz der Werte 5,2—1,95 = +3,2 stimmt mit der Differenz der Neutralisationswärmen (—23,2—2,9) + (15,3 + 13,8) = +3,0 so gut überein, wie sich dies bei derartigen Rechnungen erwarten läfst, wodurch die Genauigkeit der Versuche bestätigt wird.

Allein es handelt sich hier nicht mehr um eine reine und einfache Umsetzung von HgJ + KCy gelöst, in HgCy gelöst + KJ gelöst, welche +3,0 statt +5,2 entwickeln würde. Es findet vielmehr darüber hinaus noch die Bildung von Doppelsalzen statt, was aus den Wärmemengen hervorgeht, welche sich entwickeln, wenn man Jodkalium und Quecksilbercyanid in wechselnden Mengen mischt.

Der Zusatz eines Überschusses von KCy, z. B. 2KCy oder 4KCy gelöst, erhöht die entwickelte Wärme in einem solchen Verhältnisse, dafs man bei 2KCy ein thermisches Resultat erhält, aus dem sich die Bildung des Doppelsalzes HgCy,KCy berechnen läfst, denn geht man unter dieser Annahme von 1 Äq. HgJ, welches 1 Äq. KJ bildet, aus, so hat man für 2KCy: +3,0 + 6,2 = +9,2; mit 4Ky: +9,4 cal. Dieses thermische Maximum entspricht dann dem Doppelsalze HgCy,KCy. Bei Gegenwart von überschüssigem Quecksilbercyanid ist es im Gegenteil das Doppelsalz KJ,2HgCy oder vielmehr (HgJ + HgCy,KCy), welches die überschüssige Wärmemenge entwickelt. 1 Äq. Jodkalium, KJ, und ein Überschufs von Quecksilbercyanid geben in der That eine Wärmeentwickelung, welche mit diesem Überschusse bis zu 3 cal wächst. Geht man von dem äquivalenten Systeme, welches aus 1 Äq, HgJ und 1 Äq. KCy gebildet wird, aus, und setzt überschüssiges Quecksilbercyanid zu, so beträgt die Wärmeentwickelung bis +6 cal. Alle diese Zahlen stimmen mit dem Berechneten überein.

Wenn man endlich einen Überschufs von Jodkalium auf 1 Äq. Quecksilbercyanid einwirken läfst, so entspricht das thermische Maximum der gleichzeitigen Bildung des Doppelsalzes 2HgJ,KJ und des Doppelcyanides HgCy gelöst + (n + 1) KJ gelöst = $^1/_2$ HgJ gelöst in (n + $^1/_2$) KJ + $^1/_2$ (HgCy + KCy). In der That entwickelt die Bildung von HgJ gelöst in KJ, berechnet aus HgO und HJ verdünnt: +23,2 cal + 2,8 cal = +26,0 cal, und die des Cyankaliums aus KO und HCy: +3,0 cal, also im ganzen: +29,0 cal, eine Wärmemenge, welche gleich der Bildungswärme des reciproken Systems: HgCy gelöst + KJ gelöst (jedes für sich) gleich 15,3 + 13,7 = +29,0 ist. Wenn man aber annimmt, dafs nur die Hälfte des ursprünglichen Systems diese Transformation erleidet, so wird sich das gebildete Cyankalium $^1/_2$ KCy mit dem überschüssigen Quecksilbercyanid, $^1/_2$ HgCy, unter Entwickelung von +3,1 verbinden, und dieses ist die Reaktion, welche dem thermischen Maximum entspricht. Der Versuch ergab +2,5, eine etwas niedrigere Zahl, jedenfalls infolge der partiellen Zersetzung der Komponenten, welche bei Gegenwart von Wasser unvermeidlich ist.

Man erkennt hieraus, dafs das thermische Maximum drei verschiedenen Doppelsalzen entspricht, je nach den relativen Mengen der Komposanten, nämlich HgCy,KCy; (HgJ, [HgCy,KCy]) und 2HgJ,KJ. Arbeitet man mit äquivalenten Mengen, also KJ + HgCy oder HgJ + KCy, so ist nach dem Verhältnisse der Äquivalentgewichte leicht zu über-

sehen, dafs keines dieser drei Salze ausschliefslich entstehen kann; es müssen immer wenigstens zwei in der Flüssigkeit existieren.

Die graduelle Steigerung der thermischen Effekte durch Zusatz eines wachsenden Überschusses einer der drei Komponenten KCy, bezüglich KJ oder HgCy beweist, dafs ein jedes der Doppelsalze zum Teil dissociiert ist und dafs es sich unter dem Einflusse der entsprechenden Komponenten vollständig zu bilden strebt. Hieraus resultiert eine Reihe von verwickelten Gleichgewichten, welche von dem Dissociationsgrade und den relativen Mengen abhängen.

IV. *Bromide und Chloride.* Reciproke Wirkungen der Säuren:

$$\begin{cases} \text{HgBr (1 Äq. = 4 l) + HCl (1 Äq. = 8 l) bei 11}^\circ \quad \dots\dots \quad +0{,}2\ \text{cal} \\ \text{HgCl (1 Äq. = 4 l) + HBr (1 Äq. = 2 l)} \quad \text{„} \quad \dots\dots \quad +4{,}4\ \text{„}. \end{cases}$$

Die Differenz 4,4—0,2 = 4,2 ist fast gleich 13,7—9,7 = 4,0. Die Zahl +0,2 übersteigt nicht die Fehlergrenze für derartige Verdünnungen.

Man hat ferner:

$$\begin{cases} \text{HgCl (1 Aq. = 4 l) + KBr (1 Aq. = 2 l) bei 9}^\circ \text{ entw.} \quad \dots \quad +4{,}21\ \text{cal} \\ \text{Hinzugefügt HCl (1 Aq. = 2 l)} \quad \text{„} \quad \dots \quad +0{,}12\ \text{„} \end{cases} \Big\} +4{,}33\ \text{cal}$$

$$\begin{matrix} \text{HgCl (1 Äq. = 4 l) + HCl (1 Äq. = 2 l) bei 9}^\circ \text{ entw.} \quad \dots \quad +0{,}50\ \text{„} \\ \text{Hinzugefügt KBr (1 Aq. = 2 l)} \quad \text{„} \quad \dots \quad +3{,}92\ \text{„} \end{matrix} \Big\} +4{,}42\ \text{cal.}$$

Die Bromwasserstoffsäure verdrängt also fast vollständig die Jodwasserstoffsäure gegenüber dem Quecksilberoxyd, was ihrem thermischen Verhalten durchaus entspricht. Ein Gemenge von Bromkalium und Chlorwasserstoffsäure verhält sich in dieser Hinsicht äquivalent der Bromwasserstoffsäure. Allein eine Teilung würde möglich sein, wenn die gleichzeitige Bildung zweier sauren Salze wie HgCl,HCl und HgBr,HBr, auf den festen Zustand bezogen, eine höhere Wärmemenge entwickeln könnte, als die Differenz der Bildungswärmen der neutralen Salze 15,4—11,0 = 4,4 cal. Diese Annahme hat an sich nichts Unwahrscheinliches in Anbetracht der Bildungswärmen der sauren Salze selbst in verdünntem Zustande:

$$+1{,}7 + 0{,}5 = +2{,}2\ \text{cal.}$$

Reciproke Wirkungen der Salze.

$$\begin{cases} \text{HgCl (1 Äq. = 4 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) bei 14}^\circ \quad \dots\dots \quad +4{,}25\ \text{cal} \\ \text{HgBr (1 Äq. = 40 l) + KCl (1 Äq. = 2 l)} \quad \text{„} \quad \dots\dots \quad +0{,}0\ \text{„}. \end{cases}$$

Bei dieser Temperatur verlangt die totale Umwandlung des ersten Systems in das zweite 13,7—9,5 = +4,2, was mit dem obigen übereinstimmt. Ebenso löst sich krystallisiertes HgBr in KCl (1 Äq. = 4 l) bei 14° unter Absorption von —1,6, statt —1,7 in reinem Wasser. Wenn man nun zu dem Gemenge HgBr (= 40 l) + KCl (= 2 l) noch 3 KCl (gelöst) hinzufügt, so erfolgt eine Wärmeentwickelung (+0,45), was auf die Bildung eines Doppelsalzes hinweist, da das Quecksilberbromid in einer Lösung von KCl mindestens 10 mal leichter löslich ist, als in reinem Wasser:

$$\text{HgCl (1 Aq. = 4 l) + 2KBr (1 Äq. = 2 l) bei 14}^\circ \quad \dots\dots \quad +6{,}79\ \text{cal.}$$

Dies entspricht der Bildung von Quecksilberbromid und darauf folgender Entstehung des Doppelbromids (+4,2 + 2,5 = +6,7. Dagegen giebt:

$$\text{2HgCl (1 Äq. = 4 l) + KBr (1 Aq. = 2 l) bei 15}^\circ \quad \dots\dots \quad +4{,}6\ \text{cal,}$$

eine Wechselzersetzung und ein Doppelchlorid: +4,2 + 0,4 = 4,6 cal.

$$\text{2HgCl (1 Aq. = 2 l) + KBr (1 Aq. = 2 l) + KCl (1 Aq. = 2 l) entw.} \quad +4{,}9\ \text{cal.}$$

Die Rechnung giebt für die Bildung des Quecksilberbromids und die des Doppelchlorids:

$$+4{,}2 + 0{,}43 = +4{,}63\ \text{cal.}$$

Alle diese Zahlen zeigen übereinstimmend die fast totale Zersetzung des Quecksilberchlorides durch Bromkalium in Lösungen zu gleichen Aquivalenten, eine Wechselzersetzung, welche auf Grund der thermischen Theorie vorausgesehen werden kann, aber im Widerspruche mit der alten Ansicht von der Thermoneutralität der Salzlösungen, sowie auch mit der von der gleichen Teilung zwischen zwei Säuren steht. Indes wird doch

eine gewisse Teilung durch die gleichzeitige Bildung zweier Doppelsalze möglich, doch nur in dem Verhältnisse, in welchem sie isoliert existieren würden. Bezieht man alle Reaktionen auf den festen Zustand, so hat man:

HgCl + KBr = HgBr + KCl würde entwickeln (+15,7 + 18,0)—(11,0 + 18,8) = +3,9 cal.

ein Wert, welcher wenig von dem für den gelösten Zustand erhaltenen (+4,2) abweicht, doch derart ist, dafs die Bildung der Doppelsalze die Reaktion umkehren könnte:

3HgCl + 3KBr = HgCl,KCl + KCl + KBr,2HgBr würde entwickeln +12,9 cal,

also mehr als +11,7 cal, was der totalen Wechselzersetzung entsprechen würde. Die Teilung ist demnach möglich und sie könnte sogar so weit gehen, dafs $^2/_3$ Quecksilberbromid entstehen, wenn die Doppelsalze ihrer ganzen Menge nach sich bildeten. Allein diese Salze können in den hier in Betracht kommenden Lösungen in einer solchen Menge existieren, welche ihrer Dissociation entspricht, und demnach ist es der Grad der Dissociation, welcher die Teilung reguliert.

V. *Bromide und Jodide.* Reciproke Wirkung der Säuren.

HgBr (1 Äq. = 40 l) + HJ (1 Äq. = 4 l) bei 9° . . . +9,0 cal (gefällt)
HgJ (rot) + HBr (1 Äq. = 2 l) „ . . . —0,1 „ .

Die letzte Reaktion unter Bildung von HgJ würde +9,3 verlangen, welche Zahl sich nicht sehr von 9,0 + 0,1 = 9,1 cal entfernt. Die zweite Reaktion zeigt indes, dafs doch auch umgekehrte Reaktion in geringem Anteile eintritt, infolge der Bildung saurer Salze. Durch überschüssige Jodwasserstoffsäure wird das Quecksilberjodid gelöst ohne wahrnehmbare Teilung:

HgBr krystallisiert + 2HJ bei 9° entwickelt . . . . +10,3 cal.

Die Rechnung verlangt 9,3 + 2,8—1,7 (Lösungswärme von HgBr) = +10,4 cal.

Reziproke Wirkung der Salze.

HgBr (1 Aq. = 40 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . . . . +9,53 cal.

Fast vollständiger Austausch. Rechnung: +23,2—13,7 = +9,5 cal. Auch hier findet eine geringe Teilung statt, denn das rote HgJ, im Mörser mit KBr (1 Äq. = 2 l) zerrieben, giebt ein orangefarbiges unlösliches Jodobromid, während zugleich die Flüssigkeit ein wenig Quecksilberjodid langsam löst:

2HgCl (1 Äq. = 4 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) entw. +17,7 cal,

d. h. diejenige Menge, welche der Summe der beiden einfachen Reaktionen entspricht. Aber es bildet sich ein orangefarbiges unlösliches Jodobromid und eine beträchtliche Menge Quecksilberjodid (oder vielmehr die entsprechenden Doppelsalze) bleibt ungelöst. Nun entspricht die Auflösung dieser Doppelsalze einer gewissen Wärmeabsorption; wenn sie demnach vollständig in fester Form abgeschieden wären, so würde man eine gröfsere Ziffer als die Summe der beiden einfachen Reaktionen erhalten. Diese Teilung hört auf wahrnehmbar zu sein, wenn ein Überschufs von Jodkalium vorhanden ist, welcher alles löst:

HgBr (1 Äq. = 40 l) + 4KJ (1 Aq. = 2 l) bei 11° . . . . +12,9 cal.
Rechnung: +23,2 + 2,9—13,6 = 12,4 cal.

V. *Jodide und Chloride.* Reciproke Wirkung der Säuren.

{HgCl (1 Aq. = 4 l) + HJ (1 Aq. = 2 l) bei 10° . +13,60 cal
{HgJ rot + HCl (1 Äq. = 2 l) „ keine wahrnehmbare Wirkung
HgCl (1 Äq. = 4 l) + 2HJ (1 Äq. = 2 l): 15,84; + 4HJ . . . +16,43 cal.

Diese Zahlen zeigen, dafs, wenn man mit gleichen Äquivalenten arbeitet, die Jodwasserstoffsäure ganz oder fast ganz die Salzsäure gegenüber dem Quecksilberoxyd verdrängt. Rechnung: 23,2—9,7 = +13,5 cal. Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure löst sich das Jodid und es entsteht ein saures Salz: Mit 4HJ hat man: +16,4—13,6 = +2,8 (berechnet und gefunden):

Da HgJ gelöst in 4HJ (1 Aq. = 2 l) auf Zusatz von HCl (1 Äq. = 2 l) = 0,0 cal giebt, so ist KJ und HCl, miteinander gemengt, äquivalent mit HJ:

$\left\{\begin{array}{l}\text{HgCl (1 Äq.} = 4\,\text{l)} + \text{HCl (1 Aq.} = 2\,\text{l)} + \text{KJ (1 Aq.} = 2\,\text{l)} \;.\;. +13{,}60\,\text{cal} \\ \text{HgCl (} \;\;„\;\; \text{)} + \text{KJ (} \;\;„\;\; \text{)} + \text{HCl} \;\;„\;\; \;.\;. +13{,}61\;„\;.\end{array}\right.$

Reciproke Wirkung der Salze.

HgCl (1 Aq. = 4 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . +13,6 cal (gefällt)
„ + 2,5 KJ (1 Äq. = 2 l) . . . . +15,60 „ (vollständige Lösung)
„ + 3 KJ : +15,82; +4 KJ . . . +16,2 „ „

Diese erste Zahl zeigt eine vollständige oder fast vollständige Verdrängung von Chlorwasserstoff durch Jodwasserstoff. Hierbei entsteht ein Niederschlag, und ebenso verhält es sich mit Bromwasserstoffsäure, welche keinen Niederschlag hervorbringt. Der gemeinschaftliche Charakter beider Reaktionen wird also nur durch die thermische Präponderanz bestimmt. Die anderen Zahlen stehen im Einklange mit der Bildung von Kaliumquecksilberjodid.

Die folgenden Reaktionen erklären sich ebenso:

2 HgCl (1 Äq. = 2 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . . . +13,68 cal
2 HgCl „ „ + KCl (1 Äq. = 2 l) . . . +13,90 „ .

In dem zweiten Falle bilden sich Doppelchloride (+0,4 cal). Rechnung: 13,6 + 0,4 = 14,0 cal.

Aus den vorliegenden Untersuchungen über die Wechselzersetzung der Haloïdsalze des Quecksilbers durch Wasserstoffsäuren und durch Kaliumsalze leitet Vf. folgende allgemeine Sätze ab.

Einwirkung der Wasserstoffsäuren.

1. Die Säure, welche die meiste Wärme entwickelt verbindet sich vorzugsweise mit dem Quecksilberoxyd und zwar unabhängig von den Löslichkeitsverhältnissen.

2. Die Reaktion ist vollständig, wenn sich nicht sekundäre Verbindungen bilden, wie saure Salze, Säurehydrate, Doppelsalze, deren Bildungswärme die Ungleichheit der Neutralisationswärmen kompensiert. Dies scheint nicht der Fall zu sein bei Anwendung von verdünnter Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure.

3. Dagegen findet Teilung statt, wenn die Bildungswärme der sekundären Verbindungen die Differenz der Neutralisationswärmen übersteigt, sei es infolge der Bildungswärme von Säurehydraten, wenn die Flüssigkeiten eine gewisse Menge Säureanhydrid enthalten (Zersetzung von Quecksilbercyanid durch konzentrierte Salzsäure), sei es infolge der Bildungswärme saurer Salze, in welchem Falle die beiden umgekehrten Reaktionen sich gegenseitig begrenzen, weil die sauren Salze zum Teil dissociiert sind und sich bei einer Reaktion nicht über die Menge hinaus bilden können, in welcher sie für sich bei Gegenwart von Wasser existieren würden; sei es endlich infolge der Bildungswärme von Doppelsalzen, welcher Fall zu derselben Bemerkung Anlafs giebt. Die Teilung wird durch verschiedene Gesetze geregelt, je nachdem dabei nur lösliche Körper oder auch nur Niederschläge entstehen, denn im ersten Falle hängt die Wirkung von dem Verhältnisse der zur Reaktion gebrachten Gesamtmengen ab, während sie im zweiten Falle nur von den Verhältnissen abhängt, welche bei Berührung der Flüssigkeit und des Niederschlages existieren, nach den von Ditte gegebenen Gesetzen und in Übereinstimmung mit dem Prinzip der Trennungsflächen (Essai de Méc. chim. II. 96 und 101).

Zersetzung durch alkalische Salze.

4. Das System, welches die meiste Wärme entwickelt, bildet sich vorzugsweise, mag es sich um gelöste oder ungelöste Körper handeln.

5. In einer grofsen Anzahl von Fällen ist das System, welches die meiste Wärme entwickelt derart, dafs jede der beiden Säuren sich vorzugsweise mit der Base verbindet, mit welcher sie die meiste Wärme giebt (Cyankalium und Quecksilberchlorid). Allein dies ist keine absolute Notwendigkeit: denn die Bildungswärme der Doppelsalze kann die thermische Ungleichheit, welche aus der Bildung der einfachen Salze resultiert, kompensieren; dies zeigt die Reaktion des Cyankaliums auf das Quecksilberjodid, welche um so charakteristischer ist, als sie die Wiederauflösung des Niederschlages infolge der Tendenz zum thermischen Maximum zeigt.

6. Auch hier streben die Reaktionen total zu werden (Cyankalium und Quecksilberchlorid), jedesmal wenn die Bildungswärme der Doppelsalze nicht genügend ist, um die

thermische Ungleichheit des direkten Austausches der Basen und Säuren zu kompensieren.

7. Wenn dagegen diese Wärme ausreichend ist, so findet Teilung statt, welche immer durch den Dissociationsgrad der verschiedenen, in der Flüssigkeit neben einander existierenden Salze bedingt ist. (C. r. **94**. 677—83 und 760—65. [13.*] und [20.*] März.)

W. Spring, *Bildung von Legierungen durch Druck.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 595—97. 27. [9.] März.)

J. D. R. Scheffer, *Untersuchungen über die Diffusion einiger organischen und anorganischen Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 788—801. 24. April. [15. März] Veendam.)

Wiedemann, Über einige *von J. W. Brühl und V. Zenger aufgestellte Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten chemischer Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 467 bis 470. 13. März. [24. Febr.] Leipzig.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

O. Loew und **Th. Bokorny**, Über die *reduzierenden Eigenschaften des lebenden Protoplasma.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 695—98. 27. [17.] März. München.)

K. Förster, Über den *Furfurolgehalt gegorener Flüssigkeiten.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 322—24. 27. [15.] Febr. Dresden.)

M. A. Jorissen, *Bemerkungen zu der Arbeit von M. Foerster über die Anwesenheit des Furfurols in gegorenen Flüssigkeiten.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 574—76. 27. März. [27. Febr.] Liège.)

C. Krauch, Über *Pepton bildende Fermente in den Pflanzen* Indem Vf. zuerst der Versuche von Schulze und Barbieri (**81**. 714), sowie der älteren Arbeiten von v. Gorup-Besanez gedenkt, teilt er seine eigenen Beobachtungen über Wickensamen mit, aus denen v. Gorup ein peptonisierendes Ferment erhalten hatte. Diese Versuche haben indes ein relatives Resultat ergeben und Vf. erklärt deshalb die Versuche von v. Gorup als nicht beweisend. (Landw. Vers.-Stat. **27**. 383—86. April. Münster.)

Albert Fitz, Über *Spaltpilzgärungen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 867—80. 24. [6.] April. Strafsburg.)

Friedr. Nobbe, *Übt das Licht einen vorteilhaften Einflufs auf die Keimung der Grassamen?* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 347—55. April. Tharandt.)

E. Schulze und **E. Eugster**, *Neue Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile der Kartoffelknollen.* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 357—63. April. Zürich.)

Lecoq de Boisbaudran, *Neuer Farbstoff, welcher sich auf Mehlkleister bildet.* Vor etwa 15 Jahren hat Vf. beobachtet, dafs sich an der Oberfläche von Mehlkleister, welcher längere Zeit an feuchter Luft gestanden, ein kleiner Organismus entwickelte, welcher in grofsen Zellen einen blauen Farbstoff einschlofs. Die Bildung desselben scheint in einer mit Dämpfen von Essigsäure beladenen Atmosphäre am günstigsten zu verlaufen. Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. In trockenem Zustande besitzt er metallischen Reflex, ähnlich den Anilinfarben. Die alkoholische Lösung ist blauviolett und zeigt im Spektroskop in dünner Schicht eine sehr unbestimmte Absorptionsbande, welche sich von $\lambda = 600$ bis $\lambda = 563$ erstreckt mit der anscheinenden Mitte von 581. Bei gröfserer Dicke wird auch das Rot teilweise absorbiert. (C. r. **94**. 562 bis 563. [27.*] Febr.)

H. Goldschmied, *Notiz über das Vorkommen von Bernsteinsäure in einem Rindenüberzuge auf Morus alba.* Der Rindenüberzug bildet eine krystallinische, salzartig schmeckende Masse. Er besteht, abgesehen von kleinen Mengen kohlensaurem Kalk im wesentlichen aus bernsteinsaurem Kalk. Hierdurch wird die Vermutung Gmelin's (Handb. **5**. 253), dafs die von Klaproth beschriebene *Maulbeerholzsäure* nichts anderes als Bernsteinsäure sei, bestätigt. (Monatsh. f. Chem. **3**. 136—38. März.)

J. Reinke, *Beitrag zur Kenntnis leicht oxydierbarer Verbindungen des Pflanzenkörpers.* (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 263—79. 20. März. [14. Febr.])

E. Schulze und **J. Barbieri**, Über das *Vorkommen von Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern.* Borodin hat vor einigen Jahren (Botan. Ztg. 1878. 802) nachgewiesen, dafs in Blattknospen vieler Holzgewächse Asparagin sich findet. Da nun in den Keimpflanzen neben Asparagin auch noch andere Amide (Glutamin, Leucin, Tyrosin etc.) auftreten, so haben die Vff. untersucht, ob das gleiche auch für die Blattknospen der Fall ist. Kastanienknospen lieferten wenig Asparagin und aufserdem eine Substanz, welche die Reaktion des Leucins gab. In Platanenknospen fanden sie unerwarteter Weise

neben dem Asparagin auch Allantoïn, welches durch seine Zusammensetzung und sein chemisches Verhalten vollständig identifiziert wurde. (Journ. prakt. Chem. **25**. 145—58. Ende Febr. [Dez. 1881.] Zürich.)

C. Councler, *Aschenanalyse der einzelnen Teile von Aster Amellus.* 1000 Teile enthalten:

	Wurzeln	Stengel	Blätter	Blüten
Kieselsäure . . .	6,20	0,40	4,63	0,00
Phosphorsäure . . .	1,99	2,15	3,75	6,94
Eisenoxyd . . .	4,10	0,26	0,59	0,41
Manganoxyduloxyd . .	0,52	0,50	1,12	0,65
Magnesia	2,74	1,47	5,63	4,00
Kalk	21,54	12,51	34,75	15,61
Kali	18,51	17,11	42,14	30,39
Natron	0,93	1,29	0,67	0,82
Schwefelsäure . . .	3,34	4,40	6,34	5,72
Chlor	2,12	3,59	6,37	8,51

(Landw. Vers.-Stat. **27**. 375—79. April. Eberswalde.)

Fr. Schlagdenhauffen, Über die *Kolanufs (Sterculia acuminata) von Zentralafrika.* Vf. hat die Cotyledonen dieser Nufs mit folgendem Resultate analysiert:

Caffeïn, löslich in Chloroform . .	2,348 g	Stärke	33,754 g
Theobromin „ . .	0,023 „	Gummi	3,040 „
Tannin „ . .	0,027 „	Farbstoffe	2,561 „
Fette „ . .	0,585 „	Proteïnstoffe	6,761 „
Tannin, löslich in Alkohol . .	1,591 „	Asche	3,325 „
Kolarot „ . .	1,290 „	Wasser	11,919 „
Glykose „ . .	2,875 „	Cellulose	29,831 „
Feste Salze „ . .	0,070 „		100,000 g

(C. r. **94**. 802—5. [20.*] März.)

Oscar Leppig, Über die *Bitterstoffe im Rainfarn.* (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **21**. 141—58. 169—86 und 193—207. 21. u. 28. Febr. und 7. März. Dorpat.)

Sacc, *Chemische Monographie der Cucurbitaceen von Uruguay.* (C. r. **94**. 1126—28. [17.*] April.)

H. v. Bretfeld, Über die *Wirkungen äufserer Einflüsse auf die formale Ausgestaltung der Weizenpflanze.* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 417—448.)

P. Bässler, *Analyse wildwachsender Vogelwicken.* Das Material zu nachstehender Analyse, lufttrockene Pflanzen zweiter Ernte von Vicia cracca, stammte von einem niemals gedüngten Grauwackenboden („Wildland") im westfälischen Sauerlande. Dasselbe war vor der Blüte gesammelt, sehr rein und von Hrn. Wanderlehrer Wagner, Haus-Ruhr bei Westhofen, zur Untersuchung eingesandt. Zur Analyse wurde eine ca. 350 g betragende Probe fein gepulvert und sorgfältig gemischt. Die Bestimmungen selbst sind nach den allgemein gebräuchlichen Methoden ausgeführt. Die Ziffern für den Proteïn-, resp. Rohfaser- und Fettgehalt repräsentieren das Mittel aus vier, resp. drei und zwei Bestimmungen.

100 Tle. Lufttrockensubstanz enthalten:		100 Tle. Trockensubstanz enthalten:		100 Tle. Reinasche enthalten:	
Wasser . . .	15,60	Reinasche . .	6,83	Kali . . .	37,02
Reinasche . .	5,76	Rohproteïn . .	27,37	Phosphorsäure .	10,28
Organische Stoffe .	78,64	Rohfaser . .	19,99		
		Rohfett . .	1,43		
		Stickstofffr. Extraktivstoffe . . .	44,38		

(Landwirtschaftl. Vers.-Stat. **27**. 415—16.)

Dragendorff, *Chemische Analyse der Blätter des Memecylon tinctorium.* Die Analyse führte zu folgenden Resultaten, welche für 100 Teile lufttrockene Blätter gelten:

Feuchtigkeit	12,65 Tle.	Eiweiſs aus Wasserlösung nicht fällbar	1,56 Tle.
Asche, darin Phosphorsäure 0,72 p. c.	10,48 „	Eiweiſssubstanzen etc. in verd. Natronlauge löslich . .	0,94 „
Sand	2,31 „	Eiweiſssubstanzen unl. . .	16,03 „
Fettes Öl, in Petroläther lösl.	0,66 „	Zellstoff	15,36 „
Ätherisches Öl . . .	Spuren	Substanz der Mittellamelle u. andere, dem Chlor widerstehende Substanzen . .	7,20 „
Wachsartige Substanz . .	0,66 „	Holzgummi	6,00 „
Harz in Äther und absolutem Alkohol löslich . . .	1,35 „	Pararabinartige Substanz .	3,83 „
Harz in Äther unl., in absol. Alkohol löslich . . .	3,24 „	Metarabinsäure . . .	4,02 „
Glykosid in absolut. Alkohol löslich	1,47 „	Gerbsäureartige Substanzen .	2,54 „
Glykose in absolut. Alkohol löslich	2,35 „	Wein- und Äpfelsäure . .	1,38 „
Schleim in Wasser löslich .	3,70 „	Oxalsäure im Calciumoxalat .	1,44 „
Eiweiſs aus Wasserlösung fällbar	Spuren	Substanzen d. Wasserauszugs, nicht näher bestimmbar .	5,87 „
		Lignin- u. Cuticularsubstanzen	5,09 „

(Pharm. Ztschr. für Ruſsl. **21.** 232—41. 21. März.)

M. Hayduck, Über den *Einfluſs einiger Säuren auf die Entwickelung und Gärthätigkeit der Hefe.* Der Vf. hat bei seinen Versuchen den Einfluſs folgender Säuren untersucht: Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure. Die Untersuchungen haben folgendes ergeben:

1. Alle genannten Säuren, sowie die von Märcker, Neale und Werenskiold untersuchten flüchtigen Fettsäuren schädigen die Thätigkeit der Hefe, wenn der Säuregehalt der Gärungsflüssigkeit einen gewissen Grad überschreitet. Dabei wirken verschiedene Säuren in sehr ungleichem Maſse gärungsstörend. Bei weitem am schädlichsten wirken die Buttersäure und die Capronsäure, demnächst die Propionsäure und die Ameisensäure, weniger schädlich die Essigsäure. Von den im Brennereibetriebe verwendeten Mineralsäuren lassen sich die Schwefelsäure und die Salzsäure mit Rücksicht auf gärungshemmende Eigenschaften der Ameisensäure an die Seite stellen, während die Phosphorsäure ungefähr in derselben Konzentration die Gärung stört wie die Essigsäure. Die Milchsäure zeigt ein von den vorbenannten Säuren gänzlich verschiedenes Verhalten, indem sie erst in erheblich gröſserer Menge eine Störung der Gärung herbeiführt.

2. Der schädigende Einfluſs der Säuren äuſsert sich auf die Gärwirkung und auf das Wachstum der Hefe nicht in gleicher Stärke. Im allgemeinen wird das Wachstum der Hefe schon durch einen geringeren Säuregehalt geschädigt, als die Gärwirkung der Hefe. Eine Schädigung der Hefevermehrung ist in der Regel mit einer Änderung an dem mikroskopischen Aussehen der Hefezellen verbunden. Die Zellwände verdicken sich, das Protoplasma wird körnig und die ganze Zelle zeigt eine mehr oder weniger auffällige, mit steigendem Säuregehalte meist zunehmende Kontraktion. Hefezellen von so abnormer Beschaffenheit sind häufig noch im Stande, kräftige Gärwirkungen hervorzurufen, wenngleich die Fähigkeit Sprossen zu treiben vermindert oder auch ganz aufgehoben ist.

3. Sehr geringe Säuremengen können einen die Gärung und die Hefeentwickelung fördernden Einfluſs haben. Für die Milchsäure und die Schwefelsäure ist dies nachgewiesen. Inwiefern dasselbe auch für andere Säuren gilt, muſs noch durch Versuche entschieden werden.

Schlieſslich mögen hier die in der vorliegenden Untersuchung gefundenen Säuregehalte zusammengestellt werden, welche auf die Gärwirkung und die Hefebildung einen fördernden oder schädigenden Einfluſs ausübten, resp. die Thätigkeit der Hefe ganz unterdrückten.

Die Gärung wurde geschädigt durch { Schwefelsäure 0,02 p. c.
Milchsäure 0,2—1,0 p. c.

Die Gärung wurde geschädigt durch { Schwefelsäure 0,2 p. c.
Salzsäure, durch 0,1 p. c. schon merklich, durch 0,18 p. c. stark.
Phosphorsäure 0,4—0,5 p. c.
Milchsäure 2,5 p. c. ungefähr.

Die Gärung wurde unterdrückt durch	Schwefelsäure 0,7 p. c. Salzsäure 0,5 p. c. Phosphorsäure, bei 1,3 p. c. noch bemerkbare Gärung. Milchsäure, bei 4,6 p. c. noch sehr langsame Gärung.
Die Hefeentwickelung wurde gefördert durch	Schwefelsäure 0,02 p. c. Milchsäure 0,1—0,5 p. c.
Die Hefeentwickelung wurde geschädigt durch	Schwefelsäure 0,07 p. c. Milchsäure 1,5 p. c.
Die Hefeentwickelung wurde unterdrückt durch	Schwefelsäure 0,2 p. c. Milchsäure 4,0 p. c. (Spuren von Sproſsbildung).

(Ztschr. f. Rüb.-Zucker-Ind. **19.** 231—47. März.)

Carl Amthor, *Reifestudien an Trauben.* Bei beginnender Reife wird der Traubenmost ärmer an Asche (enthält am 4. Sept. 28,3 p. c. weniger als am 10. August). In gleichem Maſse wie die Asche vermindert sich die Phosphorsäure des Mostes (am 4. Sept. sind 29,7 p. c. weniger vorhanden wie am 10. August. Bei beginnender Reife wird nach Vergären des Mostes der Wein immer extraktärmer (enthält am 4. Sept. 33,2 p. c. Extrakt weniger als am 10. August). Bei der Gärung des Mostes wird Phosphorsäure zur Hefebildung verbraucht und zwar je mehr P_2O_5, je mehr Zucker vorhanden ist, so daſs erst 14,7 p. c., dann 21,6 p. c., bei vollkommener Reife aber nach der Gärung 47,5 p. c. der Phosphorsäure des Mostes im Weine nicht mehr vorhanden sind. Der Aschengehalt der Traubenkerne steigt bei beginnender Reife langsam, ebenso der Gehalt an Phosphorsäure, beides sowohl auf trockene als auf frische Kerne berechnet. Das Verhältnis der Phosphorsäure zur Asche des Mostes ist in allen drei Perioden fast konstant dasselbe, $1:9^1/_2$. Das Verhältnis der Phosphorsäure zur Asche der Kerne ist ebenfalls zu allen Perioden konstant, $1:3^1/_2$.

Obige Resultate berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1. Der Extraktgehalt der aus unreifen Beeren gekelterten Weine ist höher als der aus reifen Trauben bereiteten. Aus unreifen Trauben bereitete Weine haben einen höheren Phosphorsäuregehalt, da einesteils schon im Moste eine ungewöhnlich groſse Menge Phosphate vorhanden ist, und andererseits bei der Gärung eines solchen unreifen zuckerarmen Mostes weniger Phosphorsäure zur Hefebildung verbraucht wird. Da in den Samen das Verhältnis der Phosphorsäure zur Asche konstant $1:3^1/_2$ bleibt, trotzdem Asche und auch Phosphorsäure bei der Reife konstant zunehmen, da ferner im Moste das Verhältnis der Phosphorsäure zur Asche, trotzdem letztere bei der Reife beständig abnimmt, doch immer konstant $1:9^1/_2$ bleibt, so muſs eine gewisse Quantität der Asche des Mostes, die sich nicht mehr in den Samen und auch nicht mehr im Moste findet hinweg- und wahrscheinlich in den Stamm hinüberwandern. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 227—33. 20. März. [26. Jan.])

Kleine Mitteilungen.

Herstellung von Ammoniaksoda. Zusammenstellung von Patenten. (Pol. Journ. **248**. 61—66. Januar.)

Untersuchungen über Desinfektion mit heiſser Luft, von Robert Koch und G. Wolffhügel. Die in letzter Zeit vielfach in Anwendung gekommene Desinfektion mit heiſser Luft ist in bezug auf ihren Desinfektionswert gegen die Dauerformen der Bakterien bis jetzt eingehend noch nicht geprüft worden. Es schien daher geboten, eine Prüfung an der Hand von verbesserten und dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse von den Infektionsstoffen und von den als Prüfungsobjekte benutzten Mikroorganismen entsprechenden Methoden vorzunehmen. Die Versuche wurden an dem im Barackenlazaret zu Moabit aufgestellten Hitze-Desinfektionsapparate vorgenommen. Bezüglich der Details dieser Versuche kann hier indes nur auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die erzielten Resultate werden in folgenden Sätzen zusammengefaſst: 1. In heiſser Luft überstehen porenfreie Bakterien eine Temperatur von wenig über 100° bei einer Dauer von $1^1/_2$ Stunden nicht. 2. Sporen von Schimmelpilzen erfordern zur Abtödtung unge-

fähr eine $1^1/_2$ stündige Temperatur von 110—115°C. 3. Bacillensporen werden erst durch dreistündigen Aufenthalt in 140°C. heifser Luft vernichtet. 4. In heifser Luft dringt die Temperatur in die Desinfektionsobjekte so langsam ein, dafs nach drei- bis vierstündigem Erhitzen auf 140° C. Gegenstände von mäfsigen Dimensionen, z. B. ein kleines Kleiderbündel, Kopfkissen etc. noch nicht desinfiziert sind. 5. Das dreistündige Erhitzen auf 140°C., wie es zur Desinfektion eines Gegenstandes erforderlich ist, beschädigt die meisten Stoffe mehr oder weniger. (Pharm. (Mitt. des Kaiserl. Gesundheitsamtes; Ind.-Bl. **18.** 388—89. 10. Dez. 1881.)

Darstellung fester Fettsäuren, von A. Müller-Jacobs. (D. P.) Ölsäure, Erucasäure oder deren natürliche Glyceride, wie Baumwollsamenöl, Rüböl, geringe Sorten Olivenöl, Sonnenblumenöl und Thrane werden auf mindestens +6°C. abgekühlt und mit 30—40 p. c. ebenfalls gekühlter Schwefelsäure von 1,823 bis 1,826 spez. Gewicht versetzt. Sobald die sich erwärmende Masse eine Temperatur von 35°C. angenommen hat, wird sie mit doppeltem Volum Wasser versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hat sich dann eine Sulfosäure gebildet, welche von der Glycerin und Schwefelsäure enthaltenden Lösung abgezogen und mit Wasser anhaltend gekocht wird. Dabei wird die Sulfosäure in Schwefelsäure und ein in Alkohol lösliches Gemenge einer Fettsäure und einer Oxyoleïnsäure gespalten. Durch Abkühen des Gemenges krystallisiert aus demselben die feste Fettsäure heraus, welche von dem flüssigen Teile abgeprefst und durch Waschen mit Alkohol, Petroleumbenzin u. dergl., sowie durch Destillation gereinigt wird. Sie schmilzt bei 70,6°C., ist der Stearinsäure ähnlich und wird als Kerzenmaterial verwendet. Der flüssige Teil des Gemenges ist die Oxyoleïnsäure. Dieselbe wird in ein Alkalisalz umgewandelt und liefert dann eine besonders brauchbare Beize an Stelle der bis jetzt gebräuchlichen unreinen öligen Mordants der Türkischrotfärberei; ebenso kann die Oxyoleïnsäure wie Ölsäure in der Seifenfabrikation Anwendung finden. Wird das Verseifen mit Schwefelsäure nicht bei sehr niedriger Temperatur vorgenommen oder wird zu starke Schwefelsäure verwendet, so entstehen unter Entweichung grofser Mengen von Schwefeldioxyd Zersetzungsprodukte der Fettsäure, welche für die Kerzen-, resp. Türkischrot-Industrie keinen Wert besitzen. Wird weniger als die angegebene Menge Schwefelsäure verwendet, so setzt sich nur ein Teil des Öles in der angegebenen Weise um; das nun in Alkohol nicht vollkommen klar lösliche Fettsäuregemisch enthält geringere Mengen von krystallisierender fester Fettsäure neben flüssiger Oxyoleïnsäure, und unverändertes Öl. Die Trennung der verschiedenen Öle ist so schwierig, dafs die Vornahme dieser Prozesse nicht lohnend ist. (D. Ind.-Ztg. **23.** 215—16. 31. Mai.)

Über Platinierung zinnerner, messingener, weifsblechener und kupferner Gerätschaften. Die blanke Metallfläche wird mit einer Lösung von 1 Teil Platinchlorid in 15 Tln. Weingeist und 50 Tln. Äther bestrichen und berieben, schliefslich nach dem Trocknen an einem warmen Orte durch Reiben mit einem trockenen leinenen oder wollenen Tuche glänzend gemacht. Schadhafte Stellen in der Platinierung lassen sich auf demselben Wege leicht ausbessern. Der Platinüberzug hat mit Stahl Ähnlichkeit und verleiht den bronzenen, messingenen oder kupfernen Gegenständen eine Art schönes Platina. (Pharm. Centralh. **23.** 88.)

Inhalt: Amthor, C., Reifestudien an Trauben 383. — Bässler, P., Analyse wildwachsender Vogelwicken 381. — Berthelot, Wechselzersetzung der Haloidsalze des Quecksilbers durch die Wasserstoffsäuren und durch die Haloidsalze des Kaliums 370; Doppelte Zersetzung der Haloidsalze des Quecksilbers 374. — v. Bretfeld, H., Wirkung äufserer Einflüsse auf d. formale Ausgestaltung d. Weizenpflanze 381. — Councler, C., Aschenanalyse von Aster Amellus 381. — Dragendorff, Chem. Analyse der Blätter des Memecylon tinctorium 382. — Fitz, A., Spaltpilzgärungen 380. — Förster, K., Furfurolgehalt gegorener Flüssigk. 380. — Goldschmied, H., Bernsteinsäure im Rindenüberzuge von Morus alba 380. — Hayduck, M., Einfl. der Säuren auf die Gärung der Hefe 382. — Hempel, W., Konservierung von vulkanisiertem Gummi 370. — Herstellung von Ammoniaksoda 383. — Jorissen, M. A., Furfurol in gegorenen Flüssigkeiten 380. — Koch, R., und G. Wolffhügel, Untersuch. über Desinfektion mit heifser Luft 383. — Krauch, C., Pepton bildende Fermente in den Pflanzen 380. — Lecoq de Boisbaudran, Neuer Farbstoff, der sich auf dem Mehlkleister bildet 380. — Leppig, O., Bitterstoffe im Rainfarn 381. — Loew, O., und Th. Bokorny, Reduzierende Eigenschaften des lebenden Protoplasma 380. — Müller-Jacobs, A., Darstellung fester Fettsäuren 384. — Nobbe, F., Einfl. des Lichtes auf die Keimung der Grassamen 380. — Platinierung zinnerner, messingener, weifsblecherner und kupferner Gerätschaften 384. — Ramsay, W., Molekularvolum 370. — Reinke, J., Leicht oxydierbare Verbb. des Pflanzenkörpers 380. — Roscoe, H. E., und A. Schuster, Spektrum des Terbiums 370. — Sacc, Chem. Monographie der Cucurbitaceen von Uruguay 381. — Scheffer, J. D. R., Diffus. einiger Verbb. 380. — Schlagdenhauffen, Fr., Kolanuss (Sterculia acuminata) von Centralafrika 381. — Schlösing, Th., Absorption flüchtiger Körper unter Mitwirkung der Wärme 369. — Schröder, H., Abhängigkeit der Molekularrefraktion flüss. Verbb. von ihrer chem. Zusammensetzung 370. — Schulze, E., und E. Eugster, Stickstoffhalt. Bestandteile der Kartoffelknollen 380. — Schulze, E., und J. Barbieri, Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern 380. — Spring, W., Bildung von Legierungen durch Druck 380. — Wiedemann, Beziehungen zwischen physikal. Konstanten chem. Verbb. 380.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 25. **Chemisches Central-Blatt.** 21. Juni 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Wechselzersetzungen der Haloidsalze des Silbers.* Die Reaktionen der Silberhaloïdsalze erfolgen nach denselben Prinzipien wie die der Quecksilberhaloïdsalze, worüber der Vf. in seiner früheren Mitteilung berichtet hat. Man beobachtet auch hier direkte Wechselzersetzungen, welche die Hauptreaktion bilden, und umgekehrte Reaktionen, die sich unter Umständen zwischen geringen Mengen von Substanz vollziehen. Vf. hat in einer früheren Untersuchung die reciproken Verdrängungen der mit dem Silberoxyd verbundenen Wassertoffsäuren studiert und dabei gezeigt, dafs die Hauptreaktionen, nämlich die Verdrängung der Salzsäure durch Brom- und Jodwasserstoffsäure und die der Bromwasserstoffsäure durch Jodwasserstoffsäure, Konsequenzen der thermischen Theorie sind. Es wurde daselbst auch gezeigt, dafs die Reaktionen umgekehrt sein können, und es in der That sind, sei es bei Gegenwart von Wasser, sei es bei Abwesenheit desselben, wobei saure Salze entstehen, wenn dadurch eine Wärmemenge entwickelt wird, welche genügend ist, das Intervall der Neutralisationswärme auszufüllen. Hierdurch erfolgt eine Teilung, aber der Dissociationszustand der sauren Salze läfst nur die Bildung einer geringen Menge derselben zu, und das dadurch entstehende Gleichgewicht wird eben durch den Dissociationsgrad geregelt, wenn alle Produkte bei einander bleiben. Die Unlöslichkeit der Silberhaloïdsalze ist ein weiterer Umstand, welcher bei der Herstellung des Gleichgewichtes der heterogenen Systeme in Betracht kommt. Dieser von Berthollet so eingehend studierte Einflufs bewirkt, dafs die Reaktion bis zu ihrer Vollendung gehen kann. Dieselben Gesetze gelten für die Wechselzersetzung der Silber- und Kaliumsalze.

I. *Cyanide und andere Haloidsalze.*

NO_6 (1 Äq. = 8 l) + KCy (1 Äq. = 2 l) bei 10° entw. . . +27,3 cal.

Es bildet sich dabei NO_6K gelöst + AgCy gefällt, und es berechnet sich:

HCy verdünnt + AgO gefällt bei 10° . . . +21,4 cal,

ein Wert, der fast identisch mit dem für HCl verdünnt + AgO gefundenen ist. Setzt man ein zweites KCy (1 Aq. = 2 l) hinzu, so löst sich der Niederschlag unter Entwickelung von +6,5 cal, was im ganzen +33,8 cal ergiebt. Ein drittes KCy entwickelt noch +0,7 cal, also zusammen +34,5 cal, und dieser Wert wächst bis auf +36,5 cal, wenn man einen grofsen Überschufs von Cyankalium anwendet. Unter Benutzung der obigen Zahl +6,5 cal, der Lösungswärme des Cyankaliums (—2,96 cal) und der des krystallisierten Doppelcyanides KCy,AgCy (—8,35 cal) hat man:

HCy fest + AgCy = KCy,AgCy fest entw. +11,9 cal fein gelöste Salze . . +6,5 cal.

Auf Grund dieser Daten ist es leicht, die Deplacierung aller anderen Wasserstoffsäuren durch Cyanwasserstoffsäure vorauszusehen und zu konstatieren.

$\left\{\begin{array}{l}NO_6Ag \text{ (1 Äq. = 8 l) + NaCl (1 Äq. 2 l) bei 10°} \quad . \quad . \quad +15,9 \text{ cal} \\ \text{Hinzugefügt } 3KCy \text{ (1 Äq. = 2 l)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +18,7 \text{ „}\end{array}\right\} \begin{array}{l}+34,6 \text{ cal} \\ \text{ber. } 34,5 \text{ cal.}\end{array}$

NO_6Ag (1 Äq. = 2 l) + KCl (1 Äq. = 4 l) + 2KCy (1 Äq. = 2 l) bei 10° $\left\}\begin{array}{l}+33,6 \text{ cal} \\ \text{ber. } 33,8 \text{ cal.}\end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{l}NO_6Ag \text{ (1 Äq. = 2 l) + KBr (1 Äq. = 4 l) bei 10,7°)} \quad . \quad +20,7 \text{ cal} \\ \text{Hinzugefügt } 2KCy \text{ (1 Äq. = 2 l)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +13,1 \text{ „}\end{array}\right\} \begin{array}{l}+33,8 \text{ cal} \\ \text{ber. } 33,8 \text{ cal.}\end{array}$

$\left\{\begin{array}{l}NO_6Ag \text{ (1 Äq. = 2 l) + KJ (1 Äq. = 4 l) bei 10,7°)} \quad . \quad . \quad +26,9 \text{ cal} \\ \text{Hinzugefügt } 2KCy \text{ (1 Äq. = 2 l)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +\ 6,9 \text{ „}\end{array}\right\} \begin{array}{l}+33,8 \text{ cal} \\ \text{ber. } 33,8 \text{ cal.}\end{array}$

Da die vollständige Wiederauflösung der einmal gebildeten Niederschläge ziemlich schwierig ist, so kann man das Cyankalium mit dem Chlorid, resp. Bromid und Jodid vorher mischen und diese Mischung dem Silbernitrat unter fortwährendem Umrühren zusetzen; das Resultat ist in diesem Falle glatt. Der Vf. fand auf diese Weise mit KCl + 2KCy: +33,6; mit KBr + 2KCy: +34,9; mit KJ + 2KCy: +33,9. Die Rechnung verlangt +33,8; d. h. die Wärmeentwickelung ist in allen Fällen die gleiche, sowohl bei Gegenwart als auch bei Abwesenheit des Chlorids, Bromids und Jodids. Man erkennt aus diesen Zahlen, dafs das Cyan sich in allen Fällen des Silbers bemächtigt, um damit ein lösliches Doppelsalz zu bilden; es verdrängt das Chlor, Brom und Jod vollständig durch Wechselzersetzung, ungeachtet der Unlöslichkeit der Silbersalze. Ihre vollständige Wiederauflösung beweist, dafs keine wahrnehmbare Teilung stattfindet.

Wenn man die Menge des alkalischen Cyanids auf die Hälfte reduziert, so bildet sich immer noch das lösliche Doppelsalz; aber die Hälfte des antagonistischen, unlöslichen Salzes besteht fort, sei es in freiem Zustande, sei es als Trippelsalz:

KJ (1 Äq. = 8 l) + KCy (1 Äq. = 2 l) versetzt mit NO_6Ag (1 Äq. = 2 l) +30,8 cal.

Die Lösung des Silbersalzes ist hier partiell und die entwickelte Wärmemenge ist wenig verschieden von der mittleren $\frac{1}{2}$ (26,9 + 33,8) = +30,4 cal, welche sich unter Annahme der Bildung des Doppelsalzes KCy, AgCy und des Jodides AgJ berechnet:

KBr (1 Äq. = 2 l) + KCy (1 Äq. = 2 l) + NO_6Ag (1 Äq. = 8 l) bei 11° +27,7 cal,
ber. +27,2 cal

KCl (1 Äq. = 2 l) + KCy (1 Äq. = 2 l) + NO_6Ag (1 Äq. = 8 l) bei 11° +26,0 „ .
ber. +25,0 cal.

Die geringe Abweichung geht auf Rechnung der sich bildenden Trippelsalze.

Die Bildung des Cyanids bei Gegenwart eines anderen Silberhaloidsalzes giebt ebenfalls eine etwas höhere Summe (Doppelsalz):

$2NO_6Ag$ (1 Äq. = 10 l)	+ KCl (1 Äq. = 2 l)	+ KCy (1 Äq. = 2 l)	+44,1 cal;	ber. +43,2 cal
„	+ KBr „	+ KCy „	+49,2 „	ber. +48,0 „
„	+ KJ „	+ KCy „	+56,7 „	ber. +54,2 „ .

II. *Einwirkung der Bromide, Chloride und Jodide aufeinander.*

Wenn man ein Gemenge zweier Haloidsalze zu gleichen Äquivalenten durch zwei Aequivalente Silbernitrat fällt, so ist die entwickelte Wärme nahezu der Summe beider Wirkungen gleich, indem das Chlorobromid, Chlorojodid und Bromojodid keine wahrnehmbare Wärme entwickelt:

$2NO_6Ag$ (1 Äq. = 8 l) + NaCl (1 Äq. = 2 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) bei 10° . . +36,6,
berechnet . . . . 15,9 + 20,7 = +36,6

$2NO_6Ag$ (1 Äq. = 8 l) + NaCl (1 Äq. = 2 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 10° . . +42,8,
berechnet . . . . 15,9 + 26,9 = +42,8

$2NO_6Ag$ (1 Äq. = 8 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 10° . . +47,4,
berechnet . . . . 20,7 + 26,9 = +47,6 cal.

Diese Versuche müssen so ausgeführt werden, dafs man die vorher gemischte Lösung der Haloidsalze dem Silbernitrat hinzusetzt: unter dieser Bedingung erlangen die Niederschläge ihre gröfste Beständigkeit. Setzt man im Gegenteile das Silbernitrat der Lösung der Alkalisalze hinzu, so machen die Niederschläge eine Reihe molekularer Veränderungen durch, wie der Vf. für einzelne Salze gezeigt hat. Dieselben Beobachtungen hat er auch für gemischte Salze gemacht. So variiert für KBr + NaCl die Wärme zwischen +34,0

und +36,6; für KJ + NaCl zwischen +40,8 und 42,8, endlich für KJ + KBr zwischen +46 und +47,6 cal.

Untersuchen wir nun, wie sich 1 Äq. Silbernitrat bei Gegenwart von zwei gelösten Haloidsalzen, jedes zu 1 Äq., welche vorher gemischt sind und dann in die Silberlösung gegossen werden, verteilt:

NO_6Ag (1 Äq. = 8 l) + KCl (1 Äq. = 2 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . +20,0,
berechnet für AgJ allein: +20,7; für AgCl . . . +15,9

NO_6Ag (1 Äq. = 8 l) + KCl (1 Äq. = 2 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . +25,8,
berechnet für AgJ allein: +26,9; für AgCl . . . +15,9

NO_6Ag (1 Äq. = 8 l) + KBr (1 Äq. = 2 l) + KJ (1 Äq. = 2 l) bei 11° . . +26,4,
berechnet für AgJ allein: +26,9; für AgBr . . . +20,7 cal.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs die Bildung des Silbersalzes, welches die meiste Wärme entwickelt, durchaus überwiegend ist; mag es nun löslich sein wie das Doppelcyanid, oder unlöslich wie das Jodid. Man gelangt zu demselben Schlusse auf einem noch direkteren Wege, indem man ein bekanntes Gewicht Chlorsilber durch Mischen zweier titrierter Lösungen fällt, den Niederschlag vorsichtig auswäscht, noch feucht mit einer titrierten Lösung von Bromkalium zusammenbringt, umrührt und die dabei entwickelte Wärmemenge mifst (wobei das dem Niederschlage anhaftende Wasser in Rechnung zu ziehen ist).

AgCl gefällt + 4KBr (1 Äq. = 2 l)

entwickelt innerhalb einer Zeit von 8—10 Minuten +4,4; von da ab geht die Reaktion immer langsamer. Die totale Umwandlung in AgBr würde +4,8 cal verlangen.

AgBr gefällt + 4KJ (1 Äq. = 2 l)

bei 10° entwickelt in 5 Minuten +6,0 cal. Die Reaktion dauert fort. Die vollständige Umwandlung in AgJ würde +6,2 cal verlangen.

Die Bildung des Bromsilbers im ersten Falle und die des Jodsilbers im zweiten Falle sind eine Folge ihrer thermischen Präponderanz.

Indessen findet doch eine geringe Teilung und eine umgekehrte Reaktion statt.

AgJ gefällt +4KBr (1 Äq. = 2 l) bei 10° entw. nach 10 Minuten +0,5 ungefähr,
AgBr gefällt +4KCl (1 Äq. = 2 l) bei 10° entw. nach 11 Minuten +0,4 ungefähr.

Zu gleicher Zeit löst sich im ersten Falle etwas Kaliumjodid und im zweiten etwas Kaliumbromid in wahrnehmbarer Menge. Es findet also eine umgekehrte Verdrängung statt; eine Erscheinung, auf welche neuerlich Potilitzin die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Dieser Vorgang, welcher sich nach und nach vollzieht, erstreckt sich indes nur auf einige Prozent Substanz, doch ist er weniger einfach, als Potilitzin annimmt. Dies zeigen die geringen, aber doch immer wahrnehmbaren Wärmeentwickelungen, über welche soeben berichtet wurde. Es handelt sich demnach nicht um eine einfache Substitution, wodurch Wärme absorbiert werden würde, sondern um die Bildung eines Doppelsalzes und die Abscheidung eines Alkalisalzes in fester Form als Konsequenz. In der That bleibt eine gewisse Menge Kaliumsalz von dem Niederschlage fixiert, wie sich aus der Analyse ergeben hat, indem man die Menge dieses Salzes mit derjenigen verglich, welche normal in demjenigen Wasser gelöst sein mufs, das der Niederschlag enthält.

Die Bildung dieser Doppelsalze läfst sich noch leichter konstatieren, indem man das gefällte Silberchlorid mit einer Lösung von Chlorkalium (KCl = 2 l) und ebenso Bromsilber mit Bromkalium (KBr = 2 l), Jodsilber mit Jodkalium (KJ = 2 l) digeriert. Es handelt sich hier um Doppelsalze, welche leicht auf trockenem Wege darzustellen sind, und von denen einige auf nassem Wege in krystallisierter Form erhalten werden können. Hierauf gedenkt der Vf. zurückzukommen.

Diese Doppelsalze spielen dieselbe Rolle wie die sauren Salze, deren Einflufs Vf. früher studiert hat. Sie bilden bei den umgekehrten Verdrängungen die intermediären Verbindungen, sowohl bei Silbersalzen als auch bei Quecksilbersalzen, sowohl auf feuchtem als auf trockenem Wege. Die Bedingungen ihrer Bildung aus den einfachen Salzen, d. h. die Anwendung eines Überschusses des Alkalisalzes und konzentrierter Lösungen sind genau dieselben wie die, welche die umgekehrten Zersetzungen regeln. Es erklärt sich hieraus, dafs diese umgekehrten Zersetzungen in verdünnten Flüssigkeiten, namentlich wenn man mit gleichen Äquivalenten arbeitet und die Flüssigkeiten nicht erneuert, bei Silbersalzen nicht über einige Prozent hinaus gehen kann: diese Grenze entspricht der Dissociation der Doppelsalze. Bei unlöslichen Salzen wird übrigens die Dissociation durch

die Verhältnisse der Zusammensetzung, welche sich bei der Berührung der Flüssigkeit und des Niederschlages herstellen, und durch die von DITTE aufgefundenen Gesetze geregelt.

Umstände der beschriebenen Art werden sehr häufig bei der Bildung von Niederschlägen beobachtet. Alle Analytiker haben bemerkt, daſs gewisse Niederschläge fast immer durch kleine Mengen des Salzes verunreinigt sind, welche sich in der Lösung, aus der sie sich abgeschieden haben, befinden: solche fremde Beimengungen haften den Niederschlägen so hartnäckig an, daſs sie nur durch sehr lange fortgesetztes Auswaschen beseitigt werden können. Offenbar ist die Ursache hiervon die Bildung von Doppelsalzen und die Herstellung eines Dissociationsgleichgewichtes zwischen dem Niederschlag und der umgebenden Flüssigkeit. (C. r. **94**. 817—822. [27.*] März.)

Berthelot, Über die *Haloïdsalze des Silbers und Kaliums.* Bei den Versuchen, die Bildungswärme der in der letztgenannten Abhandlung erwähnten Doppelsalze zu bestimmen, stieſs Vf. auf eigentümliche Umstände, welche diese Bestimmung weit schwieriger machen als bei den Doppelsalzen des Quecksilbers. Die Hindernisse liegen zugleich in der Schwierigkeit der Darstellung der Silberdoppelsalze und in der genauen Bestimmung des Zustandes des Brom- und Jodsilbers, auf welche man die Konstitution zu beziehen hat. In der That existieren die Silberhaloïdsalze in verschiedenen isomeren Zuständen und besitzen in dem Augenblick, wo sie sich aus ihren Doppelsalzen ausscheiden, nicht denselben Zustand, welchen sie nach einiger Zeit annehmen.

Doppeljodide. Diese wurden dargestellt, indem man eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Jodkalium mit frisch gefälltem Jodsilber sättigte. Man erhielt schön glänzende Krystalle von der Formel: AgJ,3KJ,HO, welche schon von DITTE dargestellt worden sind. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen dasselbe Salz und dann ein zweites, AgJ,2KJ,HO, wie sich aus den Analysen des Vf.'s ergeben hat. Setzt man die Abdampfung noch weiter fort, so erhält man ein drittes Salz, 2AgJ,3KJ,2HO. Dieses letztere scheint auf ein Salz von AgJ,KJ hinzuweisen, welches indes nicht isoliert werden konnte. Alle diese Salze werden durch Wasser zersetzt. Wenn man sie der Luft aussetzt, so zerflieſsen sie, und die aus der Luft absorbierte Wassermenge kann selbst so groſs werden, um einen Anteil Jodsilber zu fällen, welcher zuerst amorph ist, aber nach einigen Wochen innerhalb der Flüssigkeit krystallisiert. Man bestimmt die Bildungswärme dieser Doppelsalze, indem man ihre Lösungswärme in einer Lösung von Cyankalium, und die Lösungswärme des Jodkaliums in Wasser, die des Jodsilbers in Cyankalium miſst. Dieses Verfahren ist nötig, um sich über die Identität des Endzustandes zu vergewissern, da die Einwirkung des Wassers auf das Doppelsalz das Jodsilber in isomeren Zuständen liefert. Man fand:

3KJ krystallisiert + HO flüssig + AgJ Endzustand: —1,9; AgJ Anfangszustand: + 3,7,
2KJ + HO flüssig + AgJ Endzustand . . . 0,0; AgJ Anfangszustand: + 5,6,
3KJ + 2HO flüssig + 2AgJ Endzustand . . —0,7; 2AgJ Anfangszustand: +10,5.

Hiernach kann man annehmen, daſs das Doppelsalz unter Entwickelung von Wärme gebildet wird, wenn man es auf denjenigen Zustand bezieht, welchen das Jodsilber in dem Augenblick, wo es niedergeschlagen wird, besitzt. Für den Endzustand des Jodsilbers aber würde Wärmeabsorption eintreten. Dieselbe Beobachtung ergiebt sich auch für die Verbindung, welche man erhält, wenn man Jodsilber und Jodkalium in äquivalenten Verhältnissen zusammen schmilzt:

AgJ + KJ = AgJ,K geschmolzen, dann erstarrt, für AgJ Endzustand . . . —1,8,
„ „ „ für AgJ Anfangszustand . . +3,8,
AgJ + 3KJ = AgJ,3KJ, für AgJ Anfangszustand: +4,7; AgJ Endzustand . . —0,9.

Die Resultate mit krystallisierten Salzen sind sicherer als mit dem geschmolzenen, welches einen beträchtlichen Anteil seiner Schmelzungswärme zurückhalten kann.

Doppelbromide. Wenn man Bromsilber unter Erwärmen in einer kalt gesättigten Lösung von Bromkalium löst, so erhält man ein Doppelbromid, AgBr,3KBr,HO, welches einem der obigen Jodide entspricht. Dieses Bromid wurde mit Wasser, dann mit Cyankalium, wie oben beschrieben ist, behandelt.

3KBr fest + HO flüssig + AgBr Endzustand: —1,6; AgBr Anfangszustand . . +1,4.

Der Vf. hat auch die Verbindung untersucht, welche man durch Zusammenschmelzung von AgBr und KBr nach äquivalenten Verhältnissen erhält. Dieselbe ist viel zäher und viel schwieriger zu zerreiben als das entsprechende Doppeljodid. Sie wird auch durch Wasser und das Kaliumcyanid schwer angegriffen, selbst wenn man sie in fein gepulvertem

Zustande nimmt. Infolge dieser Langsamkeit des Angriffs ist die Korrektion wegen der Abkühlung beträchtlicher als für die anderen Doppelsalze. Unter dieser Rücksichtnahme wurde erhalten:

KBr + AgBr, Endzustand: —0,4; AgBr Anfangszustand . . . . . +2,6.

Doppelchloride. Wie bekannt lösen die alkalischen Chloride in gesättigter Lösung Chlorsilber auf; Doppelsalze beider sind angekündigt worden. Vf. konnte auf nassem Wege keine solchen erhalten. Durch Schmelzung erhielt man leicht das System AgCl + KCl. Diese Verbindung zersetzt sich in Wasser leichter als das entsprechende Doppelbromid, obgleich weniger leicht als das Jodid. Frisch bereitet und mit Wasser von 12° behandelt, absorbiert das Doppelsalz —4,3 statt —4,5 für KCl; die bei der Bildung dieses Doppelsalzes auftretende Wärmetönung ist also gleich Null. Auf Grund der obigen Thatsachen wird es möglich, sich in etwas genauerer Weise von den umgekehrten Reaktionen Rechenschaft zu geben, welche bei den Silberhaloidsalzen in so unbedeutendem Umfang auftreten. Diese Reaktionen resultieren zugleich aus der Intervention der Doppelsalze uud der verschiedenen isomeren Zustände der einfachen Salze. Für die Bildung von Chlor- und Bromsilber hat man:

AgO + HCl verdünnt entw. . . . . +20,9,
AgO + HBr verdünnt entw. . . . . +22,3.

Wenn man hiernach das gefällte Bromid mit dem Chlorid im ersten Augenblick seiner Bildung vergleicht, so übertrifft die Differenz (+1,4) nicht sehr diejenige, durch welche sich das feste Bromkalium und Chlorkalium unterscheiden (+0,8), dagegen ist der Unterschied zwischen den Bildungswärmen (aus den Wasserstoffsäuren und dem Oxyd) des Brom- und Chlorsilbers in krystallisiertem Zustand gleich +25,6—20,9 = +4,7; diese Differenz steht der analogen Abweichung zwischen dem krystallisierten Brom- und Chlorquecksilber sehr nahe: +15,4—11,0 = +4,4.

Diese Zahlen lassen den doppelten Charakter der Silberhaloidsalze und ihrer Analogien einerseits mit den Alkalisalzen (Anfangszustand) andererseits mit den eigentlichen Metallsalzen (Endzustand) erkennen. Zwischen diesen beiden extremen isomeren Zuständen existieren verschiedene Gleichgewichte, welche mit der Dissociation zu vergleichen sind, d. h. es besteht eine Tension der Transformation analog derjenigen, welche Troost für den weifsen und roten Phosphor und für das Cyan und Paracyan erklärt hat.

Aus den obigen Messungen folgt, dafs die Bildungswärme des Kaliumsilberbromids, sei es +1,4 für AgBr,3KBr oder +2,6 für AgBr,KBr die Differenz der Bildungswärmen des Chlor- und Bromsilbers (im Anfangszustand) ausgleicht und übertrifft. Die umgekehrte Reaktion, 2AgBr + 2KCl = AgCl,KCl + AgBr,KBr, wird demnach möglich, und es kann Teilung stattfinden. Diese aber ist durch einen doppelten Umstand begrenzt, nämlich durch stark fortgeschrittene Dissociation des Doppelsalzes bei Gegenwart von Wasser und die vorhandene Menge Bromsilber in einem passenden, isomeren Zustand, worin es fähig ist, unter den Versuchsbedingungen zu existieren oder regeneriert zu werden. Demnach ist die Teilung nur sehr unbedeutend.

Dieselbe Erklärung läfst sich auch auf Wechselzersetzungen zwischen Jodsilber und alkalischen Bromiden anwenden.

HBr verdünnt + AgO entw., Anfangszustand: +22,3; Endzustand: +25,6,
HJ verdünnt + AgO entw., Anfangszustand: +26,5; Endzustand: +32,1.

Zwischen diesen beiden Anfangszuständen steigt die Abweichung bis auf +3,2.

Diese Abweichung ist geringer als die Bildungswärme der krystallisierten Doppelsalze. Geht man z. B. von den einfachen Salzen im Anfangszustand und von den Doppelsalzen im krystallisierten Zustand aus, so hat man:

3AgJ + nKBr + 3HO = AgJ,2KJ,HO + 2(AgBr,3KBr,HO) + (n—8)KBr entw.
—6,4 +5,6 +2,8 = +2,0.

Die zur Umkehrung der Reaktion notwendige Energie ist demnach vorhanden, aber die Reaktion selbst ist durch Dissociation der Doppelsalze begrenzt. (C. r. **94.** 912—916. [3.*] April.)

G. André, Über die *ammoniakalischen Zinkchloride.* Vf. giebt im folgenden eine Bestimmung der Bildungswärme der Verbindungen des Chlorzinks mit Ammoniak und Chlorammonium. Leitet man einen Strom Ammoniakgas in eine kalte Lösung von Chlorzink in konzentriertem Ammoniak und erhitzt hierauf, bis der krystallinische Niederschlag verschwunden ist, so erhält man nach 24 Stunden oktaëdrische Krystalle des Salzes, welches Divers im Jahre 1868 dargestellt hat, und dem er die Formel $5NH_3$,2ZnCl,2HO

giebt. Die Krystalle sind sehr leicht löslich in einer geringen Menge Wasser und zersetzen sich in dem Maſse, als man überschüssiges Wasser hinzufügt: es bildet sich dabei ein voluminöser Niederschlag. Die Krystalle ändern sich auch an der Luft rasch und werden unter Entwickelung von Ammoniakgas opak. Durch Auflösung in verdünnter Salzsäure erhält man:

$5NH_3,2ZnCl,2HO + 5HCl$ verdünnt, entw. . . . $+46,9$ cal,

woraus sich berechnet:

$5NH_3$ Gas $+ 2ZnCl$ fest $+ 2HO$ entw. . . . $+74,67$ cal Wasser flüssig,
„ „ . . . $+73,24$ cal Wasser fest.

Eine andere Verbindung, welche KANE beschrieben hat, erhält man, wenn man einen Strom Ammoniakgas in eine heiſse konzentrierte Lösung von Chlorzink leitet, bis der zuerst gebildete Niederschlag sich wieder gelöst hat. Die Formel dieses Salzes ist $4ZnCl,4NH_3HO$. Durch Lösen in Salzsäure erhielt man:

$4ZnCl,4NH_3,HO + 4HCl$ verdünnt, entw. . . . $+27,5$ cal,

woraus sich berechnet:

$4ZnCl$ fest $+ 4NH_3$ Gas $+ HO$ entw. . . . $+88,08$ cal Wasser flüssig,
„ „ . . . $+87,37$ cal Wasser fest.

Dieser Körper wird gleichfalls durch Wasser zersetzt. Er ist beinahe identisch mit zwei Verbindungen, welche der Vf. erhielt, indem er frisch gefälltes Zinkoxyd in einer siedenden konzentrierten Lösung von Salmiak bis zur Sättigung auflöste. Ein Teil der filtrierten Flüssigkeit wurde zur Hälfte eingedampft, und die Krystalle, welche sich dann abschieden, besaſsen die Zusammensetzung: $2ZnCl,2NH_3,HO$. Ein anderer Teil der Lösung, sich selbst überlassen, schied Krystalle aus, welche in ihrer Zusammensetzung identisch mit denjenigen sind, die man durch langsames Auflösen von Zinkoxyd in Salmiak bei 70° erhält: $5ZnCl,5NH_3,2HO$.

Wenn man wasserfreies Chlorzink in reinem konzentrierten Ammoniak löst, ohne dieses abzukühlen, so erhitzt sich die Masse bis zum Sieden, und konzentriert man dann die klare Flüssigkeit, so entsteht ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag, der die Formel:

$$6ZnCl,6NH_3,ZnO,4HO$$

zu haben scheint. Durch Auflösen in Salzsäure ergab sich:

$6ZnCl,6NH_3,ZnO,4HO + 7HCl$ verdünnt entw. . . . $+47,82$ cal,

und hieraus berechnet sich die Bildungswärme:

$6ZnCl$ fest $+ 6NH_3$ Gas $+ ZnO$ fest $+ 4HO$ entw. $+134,58$ Wasser flüssig,
„ „ $+131,72$ Wasser fest.

Aus der durch das Salz $4ZnCl,4NH_3,HO$ entwickelten Wärme ersieht man, daſs durch die Verbindung von $6ZnCl,6NH_3,3HO$ mit ZnO,HO ungefähr $+2$ cal entwickelt werden.

Verdampft man eine Lösung, welche 2 Tle. Zinkchlorid und 1 Tl. Salmiak enthält, so scheiden sich groſse, in Wasser sehr leicht lösliche Blätter ab, deren Lösung durch einen Überschuſs des Reagens nicht wie die des von PIERRE, MARIGNAC und RAMMELSBERG beschriebenen Salzes gefällt wird. Die Verbindung hat die Formel $3ZnCl,3NH_4Cl,HO$; durch Lösen in Wasser erhält man:

$3NH_4Cl,3ZnCl,HO + nHO$ entw. . . . . $+3,23$ cal.

Nun hat man:

$3(ZnCl + nHO)$ entwickelt . . . . $+23,4$ „
$3(NH_4Cl + nHO)$ entwickelt . . . . -12 „
$3NH_4Cl,nHO + 3ZnCl,nHO$ entwickelt . . . . . $+0,22$ „.

Für die Bildungswärme x ergiebt sich also:

$$x = +23,4-12 + 0,22-3,23 = +8,39 \text{ cal Wasser flüssig,}$$
$$„ \quad „ \quad „ = +7,68 \text{ „ „ fest.}$$

Wenn man eine Lösung von Chlorzink mit Zinkoxyd erhitzt und dazu Salmiak setzt,

bis die Flüssigkeit klar wird, so entsteht nach der Filtration beim Abkühlen ein feinpulveriges Oxychlorid, welches Vf. nächstens beschreiben wird. Die davon getrennten und zur Hälfte eingedampften Mutterlaugen ergaben ein schön krystallisiertes Salz von der Zusammensetzung $2ZnCl, 4NH_4Cl, ZnO$, für welches man erhielt:

$2ZnCl, 4NH_4Cl, ZnO + HCl$, verdünnt entw. . . . . . . $+4,76$ cal,

daraus berechnet sich die Lösungswärme:

$2ZnCl$ fest $+ 4NH_4Cl$ fest $+ ZnO$ fest entw. . . . . . . $+3,24$ „

Vf. hat endlich durch Eindampfen der Mutterlaugen des vorigen Salzes noch eine andere Verbindung von der Formel:

$$3ZnCl, 5NH_4Cl, ZnO$$

erhalten, die beim Auflösen in Salzsäure:

$3ZnCl, 5NH_4Cl, ZnO + HCl$ verdünnt . . . . $+8,09$ cal

ergab, woraus folgt:

$3ZnCl$ fest $+ 5NH_4Cl$ fest $+ ZnO$ fest entwickelt . . . . . $+3,71$ „

Dieses Salz ist wie das vorige durch Wasser zersetzbar. (C. r. **94**. 963—66. [3.*] April.)

Victor Meyer, *Vorlesungsversuche.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 297—98. 27. [15.] Febr. Zürich.)

E. Mulder und **H. G. L. van der Meulen,** *Beitrag zur thermochemischen Kenntnis des Ozons.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 511—13. 13. März. [13. Febr.] Utrecht.)

4. Organische Chemie.

B. E. Smith, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin bei hoher Temperatur.* Hierbei wurde eine in Nadeln krystallisierende Base $[C_{10}H_6N(C_2H_5)_2]_2$ und eine Säure $C_{10}H_6N(C_2H_5)_2SO_2OH$ erhalten. (Chem. N. **45**. 127. 24. [16.] März. London, Chem. Soc.)

B. E. Smith, *Darstellung von Diäthylnaphtylamin.* Vf. stellte dasselbe durch Einwirkung von Äthylbromid auf Naphtylamin bei 100—120° dar; es ist ein blaſsgelbes, bei 290° siedendes Öl. Sein salzsaures Salz ist in heiſsem Wasser löslich. Es wurde ferner das Nitrosodiäthylnaphtylamin dargestellt. (Chem. N. **45**. 127. 24. [16.] März. London, Chem. Soc.)

S. E. Simon, Über eine *neue Darstellungsweise von Alizarinorange.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 692—94. 27. [17.] März. Berlin.)

C. Liebermann, Die *Azoanthrolfarbstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 510—11. 13. [3.] März. Berlin.)

C. Liebermann und **A. Bollert,** *Zur Kenntnis des Anthramins.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 852—54. 24. [1.] April. Berlin.)

F. R. Japp und **F. W. Streatfeild,** *Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak.* III. Mitteil. Früher ist gezeigt worden, daſs durch Einwirkung von Salicylaldehyd und Ammoniak auf Phenanthrenchinon eine Verbindung $C_{21}H_{14}N_2O$ entsteht. In der vorliegenden Arbeit teilen die Vff. die Ergebnisse einer weiteren Untersuchung über Verbindungen mit, welche bei der Einwirkung von Phenanthrenchinon und Ammoniak auf Hydroxyaldehyd und einen Methoxyaldehyd entstehen. Das Hauptresultat ist folgendes: Die Reaktion variiert mit der Natur des angewendeten Aldehyds. 1. Mit den Aldehyden der Benzolreihe verläuft sie folgendermaſsen:

Phenanthrenchinon,

wo R' ein einwertiges Radikal der Phenylreihe bedeutet. Furfuraldehyd wirkt ebenfalls wie ein Aldehyd der Benzolreihe. Die Verbindungen gehören zur Klasse der Substanzen, welche von Ladenburg erhalten wurden, und in denen ein dreiwertiges Radikal von der Form R—C≡ drei Atome Wasserstoff in der Amido- oder Hydroxylgruppe eines Orthoamidophenols vertritt. 2. Wenn Hydroxyaldehyd der Benzolreihe angewendet wird, so ist die Reaktion die folgende:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}C{-}O \\ \;|\quad\;\, \| \;\;\, | \\ C_6H_4{-}C{-}O \end{array} + R''(HO){-}CHO + 2NH_3 = \begin{array}{l} C_6H_4{-}C{-}NH\diagdown \\ \;|\qquad\;\, \| \qquad\quad C{-}R''(OH) \\ C_6H_4{-}C{-}\;N\,\diagup\!\!\diagup \end{array} + 3H_2O,$$

und die entstandene Verbindung gehört zur Klasse der von HÜBNER beschriebenen Anhydrobasen. 3. Mit einem Methoxyaldehyd (es wurde nur die Einwirkung des Methyläthers auf Salicylaldehyd studiert) finden beide Reaktionen zu gleicher Zeit statt, und man erhält ein Gemenge der beiden oben genannten Körper. Diese Reaktionen, welche man als Kondensationen in der Orthoreihe ansehen kann, lassen sich sehr leicht erklären, wenn man für das Phenanthrenchinon die ihm von GRAEBE zugeschriebene Peroxydkonstitution annimmt. Die Einwirkung des ameisensauren Ammoniums auf Phenanthrenchinon und des Acetons und Ammoniaks auf dasselbe sollen weiter untersucht werden. (Chem. N. **45**. 104. 10. [2.] März; J. Chem. Soc. **41**. 146—56. April.)

F. R. Japp und **F. W. Streatfeild,** Über die *Anwendung der Aldehyd- und Ammoniakreaktion zur Bestimmung der Konstitution der Chinone.* Da die in der vorigen Notiz beschriebene Reaktion zu der Klasse von Kondensationen in der Orthoreihe gehört. so braucht sie bei Parachinon nicht stattzufinden und kann deshalb als Probe für die Orthostellung im Chinon benutzt werden. Chrysochinon erwies sich auf diese Weise als ein Orthochinon; β-Naphtochinon aber gab nur ein negatives Resultat. (Chem. N. **45**. 104. 10. [2.] März; J. Chem. Soc. **41**. 157—59. April.)

F. R. Japp und **F. W. Streatfeild,** *Einwirkung von Aceton auf Phenanthrenchinon für sich, sowie bei Gegenwart von Ammoniak.* (Vrgl. Vf.'s frühere Mitteilungen über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon S. 391.) 50 g gepulvertes Phenanthrenchinon wurden in starkwandigen Flaschen mit 60 g Aceton und 40 ccm Ammoniak gemischt. Die Reaktion begann sogleich unter Temperaturerhöhung und Entstehung eines weifsen körnigen Krystallpulvers, welches sich aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit abschied. Nach der Reinigung besafs dieser Körper die Zusammensetzung: $C_{17}H_{15}NO_2$; die Vff. nennen ihn *Acetonchinimid des Phenanthrens.* Er schmilzt bei 130°, löst sich leicht in kalter konzentrierter Salzsäure zu einer blafsgelben Lösung, welche beim Stehen grün wird und eine indigblaue Substanz abscheidet. Setzt man viel Wasser zu, so bilden sich farblose Nadeln, die nach der Krystallisation aus Äther in Form dünner, bei 89,5—90° schmelzender Blättchen erscheinen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_3$, *Acetonchin des Phenanthrens.* Setzt man statt Salzsäure Oxalsäure zu, so wird die Substanz $C_{17}H_{14}O_3$ gebildet, aber es entsteht kein indigblauer Niederschlag. Durch Behandlung der Verbindung $C_{17}H_{14}O_3$ mit Ammoniak wird wieder die erste Substanz, $C_{17}H_{15}NO_2$, erhalten. Durch Erhitzen zersetzt sich $C_{17}H_{14}O_3$ in Phenanthrenchinon und Aceton und kann umgekehrt durch Erhitzen der letzteren beiden in geschlossenen Röhren auf 200° wieder erhalten werden. Die Vff. schliefsen ihre Abhandlung mit einigen Betrachtungen über die Konstitution des Phenanthrenchinons. (Chem. N. **45**. 184. 28. [20.] April, London, Chem. Soc.)

H. Römer und **M. Schwarzer,** Über *Desoxyisoanthraflavinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1040—45. 8. Mai. [28. April.] Berlin.)

H. Römer und **M. Schwarzer,** Über *Tetranitroisoanthraflavinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1045—47. 8. Mai. [28. April.] Berlin.)

P. Latschinoff, Über die *Isocholansäure.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 713—18. 27. [18.] März, St. Petersburg.)

G. Guinochet, Über die *Salze der Aconitinsäure.* Der Vf. hat folgende Salze dieser Säure dargestellt und untersucht. Das Monokaliumsalz, $C_{12}H_5KO_{12}$; das Dikaliumsalz, $C_{12}H_4K_2O_{12} + 2HO$; das Trikaliumsalz, $C_{12}H_3K_3O_{12} + 4HO$; Trinatriumsalz, $C_{12}H_3Na_3O_{12} + 2HO$; Lithiumsalz, $C_{12}H_3Li_3O_{12} + 4HO$; Dicalciumsalz, $C_{12}H_4Ca_2O_{12} + 2HO$; Tricalciumsalz, $C_{12}H_3Ca_3O_{12} + 3HO$; Tristrontiansalz, $C_{12}H_3Sr_3O_{12} + 3HO$; Monobariumsalz, $C_{12}H_5BaO_{12}$; Tribariumsalz, $C_{12}H_3Ba_3O_{12} + 3HO$; Trimagnesiumsalz, $C_{12}H_3Mg_3O_{12} + 3HO$; Trikobaltsalz, $C_{12}H_3Co_3O_{12} + 3HO$; Nickelsalz, $C_{12}H_4Ni_2O_{12} + HO$; Trikadmiumsalz, $C_{12}H_3Cd_3O_{12} + 6HO$; das Trizinksalz, $C_{12}H_3Zn_3O_{12} + 3HO$. (C. r. **94**. 455—57. [13.*] Febr.)

O. Hesse, *Studien über argentinische Quebrachodroguen.* Vf. beschreibt zuerst die Darstellung und Eigenschaften des Aspidospermins, $C_{22}H_{30}N_2O_2$, und verschiedene Salze desselben. Ferner das Aspidospermatin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, daraus krystallisierend, schmilzt bei 162° (unkorr.), reagiert in 97-proz. Alkohol stark basisch, schmeckt bitter, ist linksdrehend und neutralisiert Säuren, mit denen es anscheinend nur amorphe Salze bildet. Aspidosamin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$, leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzin, beim Verdunsten amorph zurückbleibend, sehr schwer löslich in Ligroïn und Petroläther, gar nicht in Wasser, Ammoniak und Natronlauge, schmilzt gegen 100°. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch, neutralisiert Schwefel-

und Salzsäure. Hypoquebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_2$, schmilzt gegen 80°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schmeckt bitter und bildet mit Säuren gelb gefärbte, amorphe, in Wasser sich leicht lösende Salze. Es ist eine starke Pflanzenbase, vielleicht die stärkste von allen Quebrachobasen. Quebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_3$, bildet farblose, zarte Nadeln, welche sich im Lichte gelb färben, löst sich leicht in kochendem, wenig in kaltem Alkohol, wenig in Äther und Ligroïn, leicht in Chloroform, fast gar nicht in kaltem Wasser, Natronlauge und Ammoniak, ist rechtsdrehend, bildet mit Säuren wohl charakterisierte Salze. Quebrachamin krystallisiert in langgestreckten, farblosen, atlasglänzenden Blättern, schmilzt bei 242°, löst sich leicht in Alkohol, Benzin, Chloroform und Äther, sehr wenig in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert basisch und schmeckt intensiv bitter. Die elementare Zusammensetzung konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden. Alle diese Alkaloïde wurden aus der weifsen Quebrachorinde erhalten, und aufserdem noch eine indifferente, alkoholartige Substanz, für welche Vf. den Namen *Quebrachol* in Vorschlag bringt, welche die Formel $C_{20}H_{34}O$ hat. Es krystallisiert aus kochendem Alkohol in zarten, farblosen Blättchen, welche Krystallwasser enthalten, löst sich sehr leicht in Äther, Chloroform, Benzin, Ligroïn, Aceton, weniger in Eisessig, nicht in Natronlauge, Ammoniak oder Wasser. Es tauscht bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Atom H gegen Acetyl aus.

Aus der roten Quebrachorinde wurden aufser der von Arata bereits dargestellten Quebrachogerbsäure, welche Vf. geneigt ist, für einen katechinartigen Körper anzusprechen, noch zwei Alkaloïde, allerdings nur spurenweise erhalten: das eine derselben nennt Vf. *Loxopterygin*, $C_{13}H_{17}NO$, welches leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzin und Aceton, wenig löslich in kaltem Wasser ist; es ist amorph, reagiert stark basisch und schmeckt intensiv bitter. (Lieb. Ann. **211.** 249—282. Mitte Febr.)

O. Hesse, Über *Phytosterin und Paracholesterin.* Bekanntlich schied Beneke aus Erbsen eine in Blättchen krystallisierende Substanz ab, welche derselbe für Cholesterin hielt, das aber, wie Vf. später zeigte, davon verschieden ist. Er hat dann diese Substanz Phytosterin genannt, um mit diesem Namen zugleich an ihre Abstammung zu erinnern. Neuerdings haben nun Reinke und Rodewald (**81.** 563) aus Äthalium septicum einen dem Phytosterin äufserst ähnlichen Körper, das Paracholesterin, erhalten und in einer Fufsnote zu ihrer Mitteilung durchblicken lassen, dafs das von Hesse untersuchte Phytosterin wahrscheinlich ein Gemenge von ihrem Paracholesterin und Cholesterin sei, weil sie ein ähnliches Gemenge aus Äthalium septicum erhielten. Diese Folgerung erscheint nicht gerechtfertigt, da Hesse das Phytosterin wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte, wobei in jedem Falle das Cholesterin beseitigt wurde, wenn solches anfänglich vorhanden war. Übrigens soll man nach Reinke und Rodewald über die Beziehungen des Paracholesterins zu dem Phytosterin erst dann Aufschlufs erhalten, wenn das letztere „auf seine Farbenreaktion und die Eigenschaften seines Benzoësäureesters" untersucht werde.

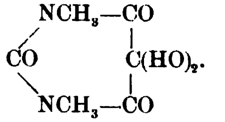
Vf. hat nun diesen Meinungen zu entsprechen gesucht. Leider erlaubte ihm aber der geringe Vorrat von Phytosterin, den er von einer früheren Untersuchung noch übrig hatte, nur, es auf seine Farbenreaktion zu prüfen. Bezüglich dieser Reaktion wurde nun beobachtet, dafs sich das Phytosterin nicht allein ganz gleich verhält wie das Quebrachol (vrgl. vor. Mitt.), sondern auch ganz wie das Cholesterin. Nun aber finden Reinke und Rodewald, dafs sich das Paracholesterin in chloroformischer Lösung zu Schwefelsäure anders verhalte als wie das Cholesterin, so dafs hieraus die Verschiedenheit von Phytosterin und Paracholesterin abzuleiten wäre. Diese letztere Auffassung findet zudem eine günstige Stütze in den Resultaten, welche Reinke und Rodewald bei der Analyse des Paracholesterins erhalten haben. Diese Resultate stimmen schlecht zu der von Reinke und Rodewald aufgestellten Formel $C_{26}H_{44}O$, sehr gut dagegen zu $C_{26}H_{46}O$.

Beide Chemiker suchen allerdings die bezügliche Differenz damit zu erklären, dafs sie sagen, die über Schwefelsäure getrocknete Substanz habe noch Wasser zurückgehalten, wodurch das Plus von 0,7 p. c. im Wasserstoff bedingt sei. Allein diese Erklärung dürfte ungenügend sein, weil die Substanz nach Reinke und Rodewald's eigenen Angabe über Schwefelsäure wasserfrei wird, und selbst, wenn diese Trocknung nicht erreicht worden wäre, eine Beimengung von Wasser zu einem angeblich nach der Formel $C_{26}H_{44}O$ zusammengesetzten Körper die Wasserstoffmenge unter allen Umständen herabdrückt, also nicht vermehrt, wie die genannten Chemiker behaupten. (Lieb. Ann. **211.** 283—284. Mitte Febr.)

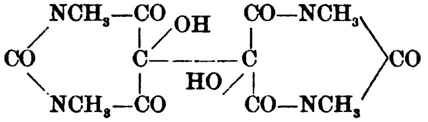
R. Maly, F. Hinteregger und **R. Andreasch,** *Studien über das Caffeïn und Theobromin.* III. und IV. Teil. Der III. und IV. Teil enthält die ausführliche Beschreibung der gleichzeitigen „Einwirkung von Brom und Wasser auf Caffeïn"; die Ergebnisse darüber lassen sich in kurzem nicht gut wiedergeben.

Der IV. Teil enthält die Ergebnisse der „Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium" auf beide Basen. Dabei werden im Gegensatze zu der Oxydation mit Chrom-

säure oder mit Brom und Wasser höher zusammengesetzte Körper erhalten, die sich auch in grofser Menge gewinnen und gut trennen lassen, nur mufs die Einwirkung unter genau festgestellten Bedingungen stattfinden. Das so behandelte Caffeïn giebt beim Ausschütteln an Äther zwei Körper ab: 1. *Dimethylalloxan* und 2. das von E. Fischer auf einem anderen umständlichen Wege aus Diäthoxyhydroxycaffeïn erhaltene *Apocaffeïn*. Durch kaltes Wasser kann man beide fast quantitativ trennen. Das Apocaffeïn ist durch Analysen, Schmelzpunkt und Kohlensäureabspaltung beim Kochen mit Wasser identifiziert worden. Es ist rein durch Lösen in Äther und Fällen mit Benzol zu erhalten. Der durch Kohlensäureabspaltung daraus entstehende Körper ist eine reine einheitliche Substanz, die Caffursäure Fischer's. Das sogen. *Hypocaffeïn*, welches sich dabei nach Fischer ebenfalls bilden soll, ist nicht beobachtet worden. Im Filtrat vom Apocaffeïn befindet sich Dimethylalloxan, welches als Zersetzungsprodukt des Caffeïns schon öfters vermutet, aber nie krystallisiert dargestellt oder analysiert worden ist. Das *Dimethylalloxan* krystallisiert nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator in grofsen, klaren, sechsseitigen, dicken Tafeln und hat dann die Zusammensetzung: $C_6H_8N_2O_5,H_2O$, d. h. die eines einfach gewässerten Alloxans. Das wasserfreie Dimethylalloxan entsteht aus dem vorhergehenden nach achttägigem Stehen im Vakuum und ist ein gelbes, in Alkohol und Äther lösliches Pulver von der Formel $C_6H_8N_2O_5$ oder



Das Dimethylalloxankaliumhydrosulfit krystallisiert in vierseitigen, zum Teil 1 qcm grofsen, mitunter treppenartig aufgebauten Tafeln und hat die Formel $C_6H_7KN_2SO_7$. Für die *Amalinsäure* wird die in fast allen Hand- und Lehrbüchern vorkommende falsche Formel $C_{12}H_{12}N_4O_7$ korrigiert in die richtige $C_{12}H_{14}N_4O_8$. Durch Behandlung von in kochendem Wasser suspendierter Amalinsäure mit H_2S wurde *Dimethyldialursäure* erhalten; durch Zusammenmischen von gleichen Molekülen der Lösungen von Dimethyldialursäure nnd Dimethylalloxan wurde synthetisch Amalinsäure dargestellt, welche dadurch als ein Körper von der Konstitution:



erkannt wird; ihre Bildung erfolgt quantitativ.

Das Theobromin in gleicher Weise mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt, verhält sich analog und giebt die entsprechenden homologen Substanzen. In den Äther gehen 1. *Monomethylalloxan*, 2. die dem Apocaffeïn entsprechende Substanz, welche Apotheobromin genannt wird, bei 185° schmilzt und beim Kochen ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung zerfällt. Das Monomethylalloxankaliumhydrosulfit hat die Zusammensetzung $C_5H_5KN_2SO_7,H_2O$ und krystallisiert in glashellen, monoklinen Säulen. Durch Reduktion des Monomethylalloxans erhält man die Amalinsäure des Theobromins oder das Dimethylalloxantin, das die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_4O_8,4H_2O$ hat und in Schuppen krystallisiert; es zeigt alle Reaktionen der Alloxantine. Die Untersuchungen werden fortgesetzt werden. (Wien. Anz. 1882. 33—35. [9.*] Febr. Graz; Monatsh. f. Chem. 3. 85—110.)

P. Chastaing, *Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auf das Pilocarpin.* Wenn man rauchende Salpetersäure auf Pilocarpin einwirken läfst und nach dem Verdampfen der Säure den Rückstand mit Wasser aufnimmt, so erhält man leicht schöne Krystalle, doch enthalten die Produkte verschiedener Bereitung verschiedene Mengen Kohlenstoffe. Dies ist nicht der Fall bei den Niederschlägen, welche man mit Platinchlorid erhält, denn beim Einäschern hinterlassen dieselben fast konstante Platinmengen. Wendet man eine sehr grofse Menge rauchender Salpetersäure an, so entsteht ein Produkt, dessen Formel mit der von Parodi für das *Jaborandin* angegebenen übereinstimmt. Das von Parodi aus einem falschen Jaborandi dargestellte Alkaloid hat die Formel $C_{20}H_{12}N_2O_3$, deren Molekulargewicht dem des Pilocarpins gleich ist. Hieraus erklären sich die verschiedenen Resultate, die man einerseits bei der Elementaranalyse und andererseits bei der Platinbestimmung erhielt, da, wenn eine ungenügende Menge Salpetersäure angewendet wird, Gemenge von Pilocarpin und Jaborandin entstehen, deren Platinsalze das gleiche Molekulargewicht haben. Die Umwandlung von Pilocarpin in Jaborandin wurde unter folgenden Bedingungen bewirkt.

3 g salpeters. Pilocarpin wurden mehrmals mit mehr als 900 ccm rauchender Salpetersäure behandelt; nach dem Abdampfen der Säure wurde der Niederschlag mit Wasser aufgenommen und zur fraktionierten Krystallisation gebracht. Die letzten Flüs-

sigkeiten krystallisieren schlecht, weil sie eine geringe Menge eines unkrystallisierbaren Körpers enthalten. Die unreinen Krystalle gaben ein Platinsalz, welches im Mittel 23,78 Platin enthielt; die Formel des Pilocarpins und des Jaborandins verlangt 23,97. Aus den reinsten Krystallen, die dargestellt werden konnten, erhielt man ein Platinsalz mit 23,99 p. c. Pt. Das Molekulargewicht der Substanz ist also gleich dem des Pilocarpins. Die Elementaranalyse zeigte, daſs durch rauchende Salpetersäure das Pilocarpin in salpetersaures Jaborandin, $C_{20}H_{12}N_2O_6$,NHO_6, verwandelt worden ist.

Durch rauchende Salpetersäure wird also das Pilocarpin in Jaborandin umgewandelt und hierbei entsteht eine kleine Menge eines anderen Körpers, wahrscheinlich *Jaborin.*

Die Einwirkung von Salzsäure verlief folgendermaſsen: 3 g Pilocarpin wurden mit 700 ccm Salzsäure behandelt; nach dem Abdampfen der Säure erhielt man sehr groſse flache Krystalle, gemengt mit einer unkrystallisierbaren Flüssigkeit.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des salzsauren Jaborandins. Es findet also auch hier durch Salzsäure Umwandlung in Jaborandin statt; aber diese Base ist nicht die einzige, welche sich unter den genannten Bedingungen bildet, denn es entsteht dabei immer Jaborin, welches nach den Untersuchungen von Meyer und Harnack bei der Behandlung von Pilocarpin mit Salzsäure in geschlossenen Röhren entsteht.

Da das Jaborin und das Pilocarpin dasselbe Molekulargewicht und die Formel $C_{22}H_{16}N_2O_4$ haben, so würde dem Jaborandin auch das gleiche Molekulargewicht und die Formel $C_{20}H_{12}N_2O_6$ zukommen. Das Jaborandin bildet sich leicht durch Einwirkung einer groſsen Menge rauchender Salpetersäure auf Pilocarpin und in kleiner Menge durch Einwirkung von Salzsäure bei Gegenwart des Sauerstoffes der Luft. (C. r. **94.** 968—70. [3.*] April.)

E. J. Maumené, *Synthese des Chinins.* Der Vf. überreicht der französischen Akademie ein versiegeltes Packet, in welchem er die Synthese des Chinins beschreibt. Etwas näheres wird darüber zunächst nicht ausgesagt. (C. r. **94.** 968. [3.*] April.)

G. Merling, Über *Tropin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 287—93. 27. [15.] Febr.)

G. Schotten, *Beitrag zur Kenntnis des Piperidins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 421—27. 13. März. [13. Febr.])

Emil Fischer, *Umwandlung des Xanthins in Theobromin und Caffeïn.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 453—56. 13. März. [27. Febr.])

K. Kraut, *Zur Geschichte des Tropins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 462—64. 13. März. [26. Febr.] Hannover.)

Ad. Claus, Über die *aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen entstehenden Basen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 475—80. 13. März. [26. Febr.] Freiburg.)

C. Forst und **Chr. Böhringer,** *Weitere Beobachtungen über Verhalten und Vorkommen von Cinchotin, Hydrocinchonidin und Hydrochinidin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 519—21. 13. März. [28. Febr.] Fabbrica Lombarda di prodetti chimici bei Mailand.)

Georg Baumert, *Einwirkung von Natrium auf Lupinin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 631 bis 633. 27. [14.] März. Halle a. S.)

Georg Baumert, *Anhydrolupinin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 634—36. 27. [14.] März. Halle a. S.)

O. Hesse, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 854—59. 24. [3.] April.)

A. Ladenburg, Über das *Pirylen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1024—25. 8. Mai. [29. April.])

A. Ladenburg, Über einige *Tropeïne.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1025—27. 8. Mai. [29. April.])

A. Ladenburg, *Zerlegung des Tropins.* III. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 1028—31. 8. Mai. [29. April.])

J. Béchamp, *Untersuchungen über die Albuminosen des Pankreas.* (C. r. **94.** 883 bis 886. [27.*] März.)

G. H. Morris, Über einige *Bestandteile des Harzöles.* Es ist seit langer Zeit bekannt, daſs die niedrigeren Fraktionen des Harzöles beim Stehen in lose verstopften Gefäſsen eine krystallinische Substanz absetzen. Diese Krystalle wurden von Tichborne, Mills und Anderson analysiert. Die Resultate des Vf's. stimmen mit denen von Anderson überein. Die Krystalle haben die Formel $C_7H_{14}O_2$,H_2O. Der wasserfreie Körper $C_7H_{14}O_2$ wurde ebenfalls analysiert. Seine Dampfdichte wurde nach Hofmann's Methode gleich 63,6 gefunden (ber. 65). Diese Krystalle wurden in besonders reichlicher Menge aus der zwischen 100 und 105° siedenden Fraktion des Öles gewonnen. Es ist dem Vf. gelungen, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $(C_7H_{12})_2$, Dihepten, zu isolieren. Die Dampfdichte desselben beträgt 94,23. Aus diesem Radikal bilden sich die obigen Krystalle. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Hepten entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und eine geringe Menge Dinitroheptylen.

Auch wurde die Einwirkung der Salpetersäure, des Essigsäureanhydrids und des Broms auf die Krystalle studiert. Der Vf. kommt zu dem Schlusse, daſs das Hepten wahrscheinlich Methylpropylallylen ist. (Chem. N. **45.** 127. 24. [16.] März. London, Chem. Societ.)

H. Morin, Über das *Öl von Licari Kanali.* Dieses Öl hat nach früheren Untersuchungen des Vf's. (**81.** 409) die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2$, welche Formel jetzt durch die Darstellung eines bestimmten Chlorhydrates bestätigt worden ist. Man schüttete das Öl in dünner Schicht in einen Ballon auf wässerige verdünnte Salzsäure und setzte dasselbe längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, wobei man von Zeit zu Zeit schüttelte. Nach einem Monate wurde die wässerige Schicht entfernt und durch neue Säure ersetzt, welches Verfahren noch einmal wiederholt wurde. Auf diese Weise erhielt man ein stark gefärbtes Öl, welches mit Kalilauge und dann mit Wasser gewaschen wurde. Dasselbe kann nicht über freiem Feuer destilliert werden, weil es sich dabei unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt; bei 100° aber bleibt es unzersetzt. Dementsprechend führt man die Destillation im Wasserbade und im Vakuum aus. Das Destillat bildete eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem, schwach campherartigem Geruche und einem spez. Gewichte von 1,069 bei 16°; es ist optisch inaktiv. Die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{16},2Cl$. Durch Einwirkung der Salzsäure sind also 2 Äq. Wasser (2HO) ausgetreten und durch 2 Äq. Salzsäure (2HCl) ersetzt worden. Die Zusammensetzung stimmt mit dem Chlorhydrat des Citrens überein, mit welchem es auch die leichte Zersetzbarkeit durch Wärme teilt. Beide stimmen ferner darin überein, daſs sie durch Alkalien in der Wärme leicht unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes, $C_{20}H_{16}$, zersetzt werden. Dieser siedet bei 168—172° (765 mm) und bildet eine farblose, sehr bewegliche, eigentümlich aromatisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gewichte 0,835 bei + 18°. Er ist ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht. Durch seinen Siedepunkt, sowie durch sein spez. Gewicht unterscheidet er sich indes von dem Citren (0,8569). Vf. nennt ihn deshalb *Licaren.* Durch verlängerte Einwirkung von Wärme bildet das Licaren eine Reihe isomerer Körper mit steigendem Siedepunkte. Auf Grund dieser Beobachtungen betrachtet Vf. das ursprüngliche Öl als ein Hydrat des Licarens, $C_{20}H_{16},2HO$. Zum Schlusse teilt Vf. noch folgende Beobachtungen mit. Wenn man das Öl von Licari Kanali mit Alkohol und Salpetersäure mischt, so bleibt es mehrere Wochen lang farblos; hierauf trübt es sich ein wenig und schlieſslich schwimmt eine Schicht einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit auf, welche das polarisierte Licht rechts dreht, während das ursprüngliche Öl linksdrehend ist. (C. r. **94.** 733—35. [13.*] März.)

E. Jahns, Über das *Vorkommen von Carvacrol im ätherischen Öle von Satureja hortensis.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 816—19. 24. April. [20. März.] Göttingen.)

P. Chapoteaut, Über das *Santelöl.* Dieses Öl, welches man durch Destillation des Holzes von Santalum album von Bombay mit Wasserdampf erhält, wurde früher nur in der Parfümerie, neuerlich aber auch in der Therapie angewendet, um den Copaivabalsam zu ersetzen. Die Ausbeute beträgt von 100 kg Holz 1,250—2,80 kg. Dieses Öl ist eine etwas dickliche Flüssigkeit von 0,945 spez. Gew. bei 15°; es siedet bei 300—340° und besteht fast ganz aus zwei sauerstoffhaltigen Ölen, welche bei 300, resp. 310° sieden; jenes hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$, dieses $C_{15}H_{26}O$. Das erstere ist in reichlicherer Menge vorhanden als das zweite. Durch wasserentziehende Substanzen (Phosphorsäureanhydrid) werden dem Öle 2 Äq. Wasser entzogen, wodurch die Verbindungen $C_{15}H_{22}$, resp. $C_{15}H_{24}$ entstehen, welche bei 245 und 260° sieden. Das flüssige Cedernöl, von seinem sauerstoffhaltigen Bestandteile befreit, besitzt fast genau die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{24}$ und siedet auch bei der gleichen Temperatur. Es ist deshalb wahrscheinlich, daſs beide Produkte identisch sind. Was den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ betrifft, so ist er isomer oder identisch mit dem Copaivaöle. Durch langsame Destillation giebt das Santelöl zwei unter 250, resp. über 350° siedende Produkte, zugleich bildet sich Wasser und Wasserstoff und die Umwandlung ist unvollständig. Erhitzt man in geschlossenen Gefäſsen auf 310°, so ist die Reaktion glatter und die erhaltenen Resultate lassen sich durch folgende beiden Gleichungen ausdrücken:

$$4C_{15}H_{24}O = C_{20}H_{30}O + C_{40}H_{62}O_2 + 4H$$
$$C_{40}H_{62}O_2 = C_{40}H_{60}O_2 + H_2O.$$

Das Öl $C_{20}H_{30}O$ siedet bei 240°. Durch Phosphorsäureanhydrid wird es in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_4$ vom Siedep. 175—180° umgewandelt, welcher nach Thymian (Cymol) riecht. Das Produkt $C_{40}H_{62}O_2$ ist flüssig und destilliert bei 340°. Das dritte Produkt $C_{40}H_{60}O_2$ findet sich in der über 350° siedenden Fraktion. Es besitzt Honigkonsistenz.

Das Öl $C_{15}H_{26}O$ muſs sich beim Erhitzen ebenso verhalten, denn unter den Zersetzungsprodukten des Santelöles findet man Flüssigkeiten, die bei 245—260° sieden und durch Deshydratation Kohlenwasserstoffe, die zwischen 185 und 200° sieden, liefern.

Durch Einwirkung von krystallisierbarer Essigsäure auf Santelöl bei 150° erhält man nach 7—8 Stunden eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 280 und 300° liegt. Dieselbe ist ein Gemenge zweier Produkte, von denen das eine zwischen 280 und 285°, das andere bei 298° siedet. Das erste, $C_{30}H_{46}O$, ist aus $2C_{15}H_{24}O$ unter Austritt von 2 Äq. H_2O entstanden. Das zweite Produkt ist der Essigäther $C_{17}H_{28}O_2$ des Öles $C_{15}H_{26}O$. Es besitzt einen angenehmen Geruch wie Fruchtessenzen. Chlorwasserstoffsäure giebt bei 125° den Chlorwasserstoffäther des Santelöles, der bei 275° siedet. Die Reaktion ist viel verwickelter als mit Essigsäure. Diese letzten Reaktionen bestätigen die oben gegebene Zusammensetzung des Santelöles; sie zeigen überdies, daſs das Öl $C_{15}H_{26}O$ die Eigenschaften eines Alkohols besitzt. Was das zweite Öl, $C_{15}H_{24}O$, betrifft, das sich in seinen Eigenschaften den Aldehyden nähert, so ist es wahrscheinlich, daſs es der Aldehyd des Alkohols $C_{15}H_{26}O$ ist. (Bull. Par. **37**. 303—5. 5. April. Paris, Soc. Chim.)

J. Herzig, Über die *Konstitution des Guajols*. Der Vf. zeigt, daſs das Guajol sich beim Schütteln mit einer konzentrierten Natriumdisulfitlösung in eine krystallinische Verbindung verwandelt, bei der Oxydation durch freien Sauerstoff in eine krystallisierende, bei 63° schmelzende und bei 197—198° siedende Säure übergeführt wird, die sich als Tiglinsäure erwies, und daſs dasselbe somit nach Zusammensetzung, Eigenschaften und Reaktionen als Tiglinsäurealdehyd anzusprechen sei, identisch mit dem Aldehyde C_5H_8O, den Lieben und Zeisl nach einer gefälligen Mitteilung durch Kondensation des Acet- und Propionaldehyds erhalten haben. Aus diesem ungesättigten Aldehyde wurden durch nascierenden Wasserstoff nach der Methode von Lieben und Zeisl der gesättigte Aldehyd, auſserdem noch der gesättigte und ungesättigte Alkohol und endlich das Pentenylglycerin dargestellt.

Im Guajol ist ferner in sehr geringer Menge noch ein zweiter Körper enthalten, der keine Disulfitverbindung liefert, den vom Geruche des reinen Aldehyds etwas abweichenden Geruch des Guajols bedingt, leicht zersetzlich ist, aber wegen der minimalen Quantität, in der er erhalten wurde, nicht näher charakterisiert werden konnte. (Wien. Anz. 1882. 43. [9.*] Febr. Wien, Barth's Labor.; Monatsh. f. Chem. **3**. 118—25.)

E. Schulze und **J. Barbieri**, *Zur Kenntnis der Cholesterine*. Aus den vorliegenden Untersuchungen, sowie aus den Resultaten früherer Forscher ergiebt sich, daſs bis jetzt 5 Glieder der Cholesteringruppe als selbständige Körper beschrieben worden sind, nämlich die folgenden: 1. Gewöhnliches Cholesterin, Schmelzp. 145—146°; 2. Phytosterin, Schmelzp. 132—133°; 3. Paracholesterin, Schmelzp. 134—134,5°; 4. Caulosterin, Schmelzp. 158—159°, sämtliche linksdrehend; 5. Isocholesterin, Schmelzp. 138—138,5°, rechtsdrehend. Von diesen ist zunächst das Cholesterin jedenfalls ein chemisch einfacher Körper. Für das von den Vffn. früher aus Wollfett etc. abgeschiedene Isocholesterin weisen dieselben durch Versuche das gleiche nach. Caulosterin ist der Name für eine Substanz, welche die Vff. aus den wachsenden Teilen der Lupinenkeimlinge abgeschieden haben und Phytosterin derjenige Körper, welchen Hesse aus Calabarbohnen erhielt. Die vier ersten von den genannten Cholesterinen geben mit Chloroform und Schwefelsäure eine starke Farbenreaktion. Für das Isocholesterin haben die Vff. früher angegeben, daſs dasselbe diese Reaktion nicht giebt; indessen haben die in dieser Abhandlung mitgeteilten Versuche ergeben, daſs man auch mit ihnen eine geringe Färbung erhält, wenn man nicht zu wenig Substanz anwendet. Die Cholesterine finden sich in den Pflanzen in groſser Verbreitung, doch ist ihre Bedeutung für den Lebensprozeſs noch unaufgeklärt. Versuche mit Keimlingen und Grünpflänzchen von Lupinus luteus scheinen zu zeigen, daſs die Cholesterine nicht zu denjenigen Samenbestandteilen gehören, welche während der bei Lichtabschluſs stattfindenden Keimung verbraucht werden, vielmehr ist es sehr wahrscheinlich, daſs sich die absolute Menge derselben vermehrt, vielleicht treten sie als Spaltungsprodukte anderer Substanzen auf, was mit Hoppe-Seyler's Ansicht, daſs das Cholesterin eines der beim allgemeinen Lebensprozesse der Zellen resultirenden Spaltungsprodukte sei, in Einklang steht. (Journ. prakt. Chem. **25**. 159—80. Ende Februar. [Januar] Zürich.)

Kleine Mitteilungen.

Vorläufige Übersicht der Montanproduktion Deutschlands im Jahre 1881.

Bezeichnung der Produkte	Der Produktion Menge in Tonnen	Der Produktion Wert in Mark	Gegen 1880 mehr Prozent	Gegen 1880 weniger Prozent
Steinkohlen	48 697 784	46 972 262	3,67	2,78
Braunkohlen	12 842 907	12 136 080	5,82	3,39
Graphit	1 511	1 450	4,21	— 14,11
Asphalt	42 330	50 072	— 15,46	— 20,67
Erdöl	4 108	1 309	213,83	229,79
Steinsalz	311 907	1 961 016	14,56	8,64
Kaïnit	160 538	2 168 734	16,82	22,83
Andere Kalisalze	745 449	7 204 004	41,07	43,57
Eisenerze	7 553 658	35 817 190	4,65	4,12
Zinkerze	659 531	9 594 411	4,21	— 19,58
Bleierze	164 771	19 201 999	3,16	0,42
Kupfererze	523 697	14 329 899	8,91	19,46
Silber- und Golderze	26 786	3 755 488	30,17	— 1,47
Zinnerze	326	264 349	63,00	52,18
Manganerze	14 135	475 553	18,89	— 0,84
Schwefelkies	125 057	1 279 366	11,37	9,90
Kochsalz (Chlornatrium)	429 162	11 828 032	1,92	3,54
Chlorkalium	113 168	14 089 585	35,45	48,71
Chlormagnesium	11 070	183 519	— 1,25	— 20,49
Glaubersalz	21 881	940 671	— 3,02	— 21,32
Schwefelsaures Kali	8 832	839 124	74,34	36,11
Schwefelsaure Magnesia	25 909	227 320	26,43	24,11
Schwefelsaure Thonerde	12 836	1 428 407	6,36	— 5,54
Alaun	4 838	715 685	2,76	1,21
Roheisen	2 784 037	156 147 037	6,51	0,05
nämlich: Masseln zur Gießerei	242 153	14 447 454	16,17	9,10
zur Flußeisenbereitung	858 908	57 666 351	19,90	12,34
zur Schweißeisenbereitung	1 633 820	77 680 338	— 0,32	— 8,75
Gußwaren, 1. Schmelzung	33 256	5 449 408	— 3,89	0,36
Bruch- und Wascheisen	15 900	903 086	4,02	— 3,81
Verarbeitetes Roheisen:				
Gußwaren, 2. Schmelzung	524 209	95 485 127	9,41	8,99
Schweißeisen (Schmiedeeisen und Stahl)	1 294 349	187 763 597	5,03	3,86
Flußeisen (einschl. Tiegelgußstahl)	865 477	166 523 311	36,48	27,02
Andere Metalle:				
Zink	104 944	31 490 938	5,92	— 6,56
Blei (Blockblei)	75 709	20 966 603	0,48	— 5,72
Kaufglätte	4 228	1 134 088	14,46	9,85
Kupfer (Block- und Rosetten-)	14 628	19 280 997	7,71	6,41
Nickel, nickelhaltige Produkte	135,1	873 560	— 8,40	8,26
Blaufarbwerkprodukte	348,5	1 678 390	— 2,48	0,17
Zinn	102,6	229 966	— 1,24	27,86
Wismut (Metall)	55,6	799 852	21,71	22,33
Arsenikalien	1 237,1	384 295	9,35	9,82
Edelmetalle (in Kilogrammen):				
Silber	173 339,807	26 461 029	— 0,82	— 1,68
Gold	228,100	637 761	12,42	12,44

(B.- und Hüttenm. Ztg. **41.** 154. 21. April.)

Über die chemische Natur der ungeformten Fermente, von O. Loew. Obwohl seit mehr als drei Dezennien mannigfaltige Versuche zur Isolierung der ungeformten Fermente gemacht wurden und es nicht an zahlreichen Analysen der dargestellten Produkte mangelt, so liegt doch immer ein Dunkel über der wahren Natur jener interessanten Körper. Zwar hat es nicht an physiologischen Stimmen gefehlt, welche die Eiweißnatur der ungeformten Fermente betonten; doch wurde ebenso oft von chemischer Seite Einspruch erhoben, indem man auf Grund von Elementaranalysen behauptete, diese Körper hätten mit dem Eiweiß durchaus nichts zu thun. Sogar Hüfner zog bei seinen ausführlichen und schönen Arbeiten über die ungeformten Fermente (Journ. f. prakt. Chem. 1872. 74 und 75) den Schluß: „daß alle bisher nach besseren Methoden isolierten und analysierbaren Fermente von den Eiweißkörpern wesentlich verschiedene Substanzen sind". Schien dieser Schluß für Pankreatin auch seine Rechtfertigung in Hüfner's Analysen zu finden, so blieb er darum doch noch immer auffällig; denn dieser Forscher sagt an einer anderen Stelle ausdrücklich von seinem Pankreasfermente: „Es gab sämtliche Eiweißreaktionen und unterschied sich überhaupt nur in einem Punkte von gefälltem Eiweiß, nämlich in der leichten Wiederlöslichkeit in Wasser selbst nach längerem Verweilen in starkem Alkohol". Sollte unter diesen Umständen die Vermutung nicht näher gelegen haben, daß an den abweichenden Elementaranalysen vielleicht noch vorhandene Verunreinigungen schuld waren?

Auch Würtz hatte bei der Untersuchung des im Safte der Carica papaya enthaltenen peptischen Fermentes, des Papaïns, anfangs viel zu niedere C- und H-Werte erhalten, und erst als er die Dialyse zu Hilfe nahm und schließlich zur Fällung mit Bleiessig schritt, stieg der C-Gehalt von 46 auf 53 p. c. und ergab sich die Zusammensetzung eines Eiweißkörpers.

Wenn man bedenkt, welch großen Prozentsatz (oft über 25 p. c. steigend) an mineralischen Beimengungen die nach älteren Methoden dargestellten Fermente aufweisen, so liegt doch gewiß auch der Gedanke an die Möglichkeit organischer Verunreinigungen nahe, eine Vermutung, die fernerhin durch die oft ganz auffallenden Abweichungen in den Elementaranalysen ein und desselben Fermentes eine Bestätigung findet. Folgende Tabelle mag dem Leser eine Übersicht über die bis jetzt analysierten Fermente geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	48,76	42,1	47,57	45,68	40,48	44,2	43,59	52,36	53,4
H	7,13	6,8	6,49	9,60	6,88	8,5	6,73	7,37	7,0
N	14,16	11,4	5,15	4,57	9,47	6,4	14,00	16,94	15,7
S	1,15	1,2	} 37,64	Spur	(?)	0,63	0,88	2,2 (?)	1,6
O	28,70	38,5	}	34,07	(?)	41,3	27,76	18,6 (?)	22,3
Asche	—	—	3,16	6,08	(?)	—	7,04	2,6	—

I. Emulsin, nach Schmidt. II. Emulsin, nach Boll auf aschefreie Substanz berechnet (Jahresber. für Chem. 1849). III. Diastase, nach Zulkowsky (Jahresber. 1878). IV. Diastase, nach Krauch (Jahresber. 1878). V. Invertin, nach Donath (Ber. Chem. Ges. 1875). VI. Invertin, nach Barth (Ber. Chem. Ges. 1878). VII. Pankreasferment, nach Hüfner (J. prakt. Chem. [2.] 10). VIII. Papaïn, nach Würtz (C. r. 90 u. 91). IX. Eiweiß aus Eiern.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt vor allem, daß für Diastase und Invertin die N-Werte ganz auffällig niedrig sind. Sind nun die darauf basierten Schlüsse M. Barth's, Donath's und Zulkowsky's, daß hier keine Eiweißstoffe vorlägen, berechtigt? Wir müssen das entschieden verneinen; denn es handelt sich bei jenen Produkten um ganz bedeutende Verunreinigungen, besonders mit Kohlehydraten, was jenen Chemikern entgangen ist.

Beim Emulsin mußte eigentlich schon die Angabe auffallen, daß seine wässerige Lösung beim Stehen an der Luft Milchsäure bilde. Es ist hier gar keine andere Erklärung zulässig, als daß das Emulsin mit Gummi verunreinigt war, welcher durch die sich entwickelnden Spaltpilze saccharifiziert wurde und die Milchsäuregärung erlitt.

Betreffs des Invertins hatte ich schon vor mehreren Jahren die Vermutung ausgesprochen, daß bei dem Gehalte der Hefe an Gummi letzterer auch das Invertin verunreinigen müsse (Ber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 1878. 178), da die Darstellungsmethode dieses höchst wahrscheinlich

machte, und bald darauf erhielt KILIANI, den ich darauf aufmerksam gemacht hatte, in der That aus dem genau nach BARTH's Angaben dargestellten Invertin durch Kochen mit fünfprozentiger Schwefelsäure ganz beträchtliche Mengen Traubenzucker (KILIANI, Über Inulin, Inaug.-Dissertat. (S. 13) München).

Und nun erklärt sich auch, warum M. BARTH mit Alkali und Kupferlösung keine Eiweifsreaktion erhalten konnte; denn jener, dem Dextran der Runkelrübe nahestehende Hefegummi giebt mit alkalischer Kupferlösung einen lichtblauen Niederschlag, der natürlich die „Biuretreaktion“ verdecken mufs. Es erklärt sich weiter, warum BARTH kein Leucin aus seinem Invertin zu erhalten vermochte, als er es mit Schwefelsäure kochte und nach Entfernung der Säure mit Baryt das Filtrat eindampfte. Er hatte eine syrupöse Zuckerlösung vor sich (deren Natur er freilich nicht erkannte), aus welcher das wenige Leucin nicht auskrystallisieren konnte. Es erhellt daraus zur Genüge, dafs BARTH für seinen Ausspruch, dafs „das Invertin den Eiweifsstoffen nicht zugerechnet werden dürfe“, nicht den geringsten Beweis erbracht hat.

Was nun die Malzdiastase betrifft, so schien mir bei dem nicht unbedeutenden Gehalte des Malzes an Dextrin auch die Anwesenheit desselben in jenem Fermente sehr wahrscheinlich, da die bisher angewandten Darstellungsmethoden eine Trennung dieser beiden Körper nicht mit sich brachten. Bei der Darstellung des Fermentes nun nach ZULKOWSKY'S Angaben durch Behandlung des geschroteten Malzes mit Alkohol, Trocknen, Extrahieren mit Glycerin, Fällen des Extraktes mit Ätheralkohol, nochmaliges Auflösen in etwas Wasser und Wiederfällen, fand ich in der That in dem Präparate eine nicht unbeträchtliche Menge Dextrin vor, welche schon durch die erhebliche Zuckerbildung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich kund gab. Die weiteren Versuche liefsen nun keinen Zweifel mehr übrig, dafs die ZULKOWSKY'sche „Diastase“ der Hauptsache nach ein Gemenge von einem Eiweifskörper mit Dextrin ist.

(Fortsetzung folgt.)

ANZEIGEN.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig.

Soeben erschien:

Dr. **Fritz Elsner**, Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers. Anleitung zur Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie für hygieinische Zwecke. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. (VIII. u. 216 S.) Mit 79 Holzschnitten. gr. 8.

Broschiert M. 4. —. Gebunden in Leinwand M. 5. —.

Inhalt: André, G., Ammoniakalische Zinkchloride 389. — Baumert, G., Einwirk. von Natrium auf Lupinin 395; Anhydrolupinin 395. — Béchamp, J., Albuminosen des Pankreas 395. — Berthelot, Wechselzersetzungen der Haloidsalze des Silbers 385; Haloidsalze des Silbers und Kaliums 388. — Chapoteaut, P., Santelöl 396. — Chastaing, P., Einwirk. von rauchender Salpetersäure und HCl auf das Pilocarpin 394. — Claus, A., Basen aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen 395. — Fischer, E., Umwandl. von Xanthin in Theobromin und Caffeïn 395. — Forst C., und Chr. Böhringer, Über Cinchotin, Hydrocinchonidin und Hydrochinidin 395. — Guinochet, G., Salze der Aconitinsäure 393. — Herzig, J., Konstitution des Guajols 397. — Hesse, O., Argentinische Quebrachodroguen 392; Phytosterin und Paracholesterin 393; Chinaalkaloide 395. — Jahns, E., Carvacrol im ätherischen Öle von Satureja hortensis 396. — Japp, F. R., und F. W. Streatfeild, Einwirk. von Aldehyden auf Phenanthrenchinon 391; Einw. von Aceton auf Phenanthrenchinon 392; Anwendung der Aldehyd- und Ammoniakreaktion zur Bestimmung der Konstitution der Chinone 392. — Kraut, K., Geschichte des Tropins 395. — Ladenburg, A., Pirylen 395; Tropeïne 395; Zerlegung des Tropins 395. — Latschinoff, P., Isocholansäure 392. — Liebermann, C., Azoanthrolfarbstoffe 391. — Liebermann, C., und A. Bollert, Anthramin 391. — Loew, O., Chem. Natur der ungeformten Fermente 399. — Maly, R. F., HINTEREGGER und R. ANDREASCH, Caffeïn und Theobromin 393. — Maumené, E. J., Synthese d. Chinins 395. — Merling, G., Tropin 395. — Meyer, V., Vorlesungsvers. 391. — Montanproduktion Deutschlands 398. — Morin, H., Öl von Licari Kanali 396. — Morris, G. H., Bestandteile des Harzöles 395. — Mulder, E., und van der Meulen, Thermochemie des Ozons 391. — Römer, H., und M. Schwarzer, Desoxyisoanthraflavinsäure 392; Tetranitroisoanthraflavinsäure 393. — Schotten, G., Piperidin 395. — Schulze, E., u. J. Barbieri, Cholesterine 397. — Simon, S. E., Neue Darstellungsweise von Alizarinorange 391. — Smith, B. E., Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin 391; Darst. von Diäthylnaphtylamin 391.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 26. **Chemisches Central-Blatt.** 28. Juni 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Ad. Perrey, Über den *Ursprung der zuckerartigen Substanzen in den Pflanzen.* Bei einer Untersuchung über die Wanderung der näheren Bestandteile der Pflanzen hat Vf. an Bohnen einige Beobachtungen über die zuckerartigen Körper, sowie über die Stärke gemacht. Die Blätter enthielten vom 29. Juni bis 29. Juli Spuren von Glykose. Am 7. Juli trat diese in den Stengeln auf und wurde darin bis zum 29. Juli beobachtet. Der Vf. schliefst hieraus, dafs die Glykose nicht ein Produkt ist, welches unter der Einwirkung des Chlorophylls entsteht. Nun aber wurde in den Blättern vom 29. Juni bis 29. Juli konstant Saccharose beobachtet und es fragt sich demnach, ob diese hier direkt gebildet oder durch Spaltung der Stärke entstanden ist. Nimmt man für die Stärke die von Berthelot gegebene Formel an, $(3C_{12}H_{12}O_{12}-3H_2O_2)$, so wäre die einfachste Spaltung:

$$C_{36}H_{30}O_{30} + H_2O_2 = C_{24}H_{20}O_{20} + C_{12}H_{12}O_{12},$$

und hierbei müfste dann wenigstens vorübergehend, d. h. mindestens in geringer Menge in den Blättern neben Saccharose auch Glykose auftreten. Da dies aber nicht der Fall ist, sondern die Glykose sich nur in den Stengeln findet, schliefst Vf., dafs der Rohrzucker ein direktes Elaborat der grünen Zelle sei. Die Glykose ihrerseits entsteht dann durch Hydratation der Saccharose. Die Gegenwart einer geringen Quantität Stärke in der Chlorophyllzelle könnte ihren Ursprung in einer sekundären Reaktion zwischen Saccharose und Glykose haben. Diese Reaktion, welche in den Blättern eine sekundäre ist, wird in den Körnern zur Hauptreaktion. Mit ihrem Eintritte in das Samenkorn verschwindet die Glykose, während die Saccharose bestehen bleibt. Die beiden Zuckerarten geben durch ihre beiderseitige Vereinigung nach gleichen Molekülen Stärke. Das Verhältnis gleicher Moleküle wird häufig zu Gunsten der Glykose überschritten, und man begreift, dafs diese, welche zur Erzeugung von Stärke unnütz ist, zur Bildung komplexerer Glykoside oder stickstoffhaltiger Substanzen dienen kann. Bei der Keimung verwandelt sich die Stärke in Dextrin und Glykose. Bei der normalen Ernährung hat die Glykose noch einen untergeordneten Ursprung. Die Saccharose aber erscheint als wesentlich wegen des Bedürfnisses der Pflanze an Stärke. Es erscheint dem Vf. bewiesen, dafs sie direkt durch Organisation der atmosphärischen Elemente entsteht und es ist wahrscheinlich, dafs die Bildung der Stärke ihr untergeordnet ist wie die der Glykose. Folgende Resultate (s. nächste S.) wurden für 1000 Teile trockner Substanz erhalten.

Als Glykose wurden diejenigen Zucker bestimmt, welche die Fehling'sche Lösung direkt reduzieren, und als Saccharose die, welche sie nach der Inversion reduzieren.

Beobachtungstag	Glykose		Saccharose	
	Blätter	Stengel	Blätter	Stengel
Juni	16	25	56	90
29. Juni	—	—	56	38
7. Juli	—	36	41	51
15. „	—	20	8	50
29. „	—	11	22	64
13. August	—	9	Spuren	30
26. „	10	14	24	28
11. September	12	23	42	30
23. „	14	15	42	27

(C. r. **94**. 1124—25. [17.*] April.)

De Gasparin, Über die *Anwendung der Superphosphate auf den Kalkböden des südöstlichen Frankreichs.* (C. r. **94**. 766—68. [20.*] März.)

L. Brunner, Über die *Darstellung des Wetzlarer Doppelsuperphosphates.* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 325—31; Naturf.-Vers. zu Salzburg.)

Ed. Heiden, *Beitrag zur Frage des Grindigwerdens der Kartoffel.* (Landw. Vers.-St. **27**. 331—32; Naturf.-Vers. zu Salzburg.)

T. Nobbe, *Untersuchungen eines als Futtermittel verwendeten Gemenges von Unkrautsamen.* (L. V. St. **27**. 413—15.)

Olof Hammarsten, Über *Metalbumin und Paralbumin.* (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 194—226. 20. März. [14. Jan.])

G. Salvioli, *Die gerinnbaren Eiweifsstoffe im Blutserum und in der Lymphe des Hundes.* Vf. untersuchte nach dem Verfahren von Hammarsten die Verteilung des Serumalbumins und Paraglobulins im Blutserum. Bei zwei seit 20, resp. 24 Stunden nüchternen Hunden betrug der Quotient $\frac{\text{Paraglobulin}}{\text{Albumin}}$ 0,29, resp. 0,40, bei zwei anderen Hunden während der Fleischverdauung dagegen 0,50 und 0,56, während die Gesamtmenge des Eiweifs fast unverändert war. Diese Unterschiede zeigten sich aber nicht mehr, als das Blutserum ein und desselben Tieres in seit 48 Stunden nüchternem Zustande und nach Fütterung mit 500 g Fleisch untersucht wurde. Der betreffende Quotient war im nüchternen Zustande 0,95, 3 Stunden nach der Fütterung 0,85, ebenso nach 7 und 24 Stunden; bei einem zweiten Hunde nüchtern 0,67, 6, resp. 24 und 48 Stunden nach der Fütterung 0,63—0,61—0,67. Die Fütterung ist also ohne Einflufs auf das Verhältnis zwischen Paraglobulin und Albumin geblieben. Weiterhin verglich Vf. die Verteilung der beiden Albuminsubstanzen im Blutserum, Chylus und Halslymphe bei ein und demselben Tier, und zwar an zwei nüchternen und zwei in der Fleischverdauung begriffenen Hunden. Abgesehen von kleinen Schwankungen machte das Paraglobulin in Blut, Chylus und Halslymphe annähernd denselben Bruchteil des Gesamteiweifs aus. So betrug es bei einem nüchternen Hunde 0,21—0,25 des Gesamteiweifses, bei einem Hunde in Fleischverdauung im Blutserum 0,36, im Chylus 0,43, in der Lymphe 0,40. Im Mittel aus neun Beobachtungen fand sich in 100 Teilen Blutserum vom Hunde 5,82 Gesamteiweifs, 2,05 Paraglobulin. Das Paraglobulin beträgt 0,37 vom Gesamteiweifs. Dem Prozentgehalt an Paraglobulin nach würde also das Serum des Hundes zwischen dem des Menschen und Kaninchen zu stehen kommen; seinem Gehalt an Gesamtweifs nach dagegen noch unter das Kaninchenserum. Die Gesamtmenge an Eiweifs im Serum ist bei weitem konstanter, als das Verhältnis beider Eiweifsarten zu einander. (Arch. f. Anat. und Physiol. 1881. 269; Med. C.-Bl. **20**. 133—34. 25. Febr.)

E. Drechsel, *Zur richtigen Würdigung der Bemerkungen des Herrn J. L. W. Thudichum zu der Abhandlung: Über einige Gehirnstoffe, von Eugen Parcus.* (Siehe S. 247.) Der Vf. weist die von Thudichum (a. a. O.) aufgestellten Behauptungen als unrichtig zurück. Das Phrenosin und Kerasin des letzteren sind in Wirklichkeit ganz unreine Produkte, und daraus erklärt sich auch, dafs Th. Schwierigkeiten findet, die Resultate von Parcus zu interpretieren. Aus der Abhandlung von Parcus folgt, dafs das Phrenosin wahrscheinlich ein sehr unreines Cerebrin, und das Cerebrin ein ebenso unreines Homocerebrin ist, worauf die Ähnlichkeit der Eigenschaften und die grofse Differenz der Zusammensetzung hindeuten. Dafs aber Parcus wirklich reine Substanz dargestellt und analysiert hat, wird dadurch zur Evidenz bewiesen, dafs er dieselbe so lange umkrystallisiert hat, bis die Mutterlaugen keine fremden Körper mehr enthielten. (J. pr. Chem. **25**. 190—92. Ende Febr. [Jan.] Leipzig.)

L. Hermann, *Beitrag zur Kenntnis der Milch.* Zahn hat bei Filtration von Milch durch Thoncylinder unter Anwendung von Druckdifferenz ein caseïnfreies Filtrat bekommen und daraus geschlossen, dafs das Caseïn nicht eigentlich gelöst ist. Vf. hat in der Vermutung, dafs an diesem Verhalten die Oberflächenwirkung des sehr porösen, also oberflächenreichen gebrannten Thones beteiligt sein könne, Frl. Dupré veranlafst, Versuche mit gepulverten Thonzellen anzustellen. Mischt man Thonpulver mit Milch etwa in dem Verhältnis von 4 : 3, so ist das Filtrat fast klar und giebt mit Essigsäure oft gar keinen Niederschlag, ist weniger Thon zugesetzt, so sind die Filtrate etwas trüber und geben mit Essigsäure sehr geringe, im Überschufs sich wieder lösende, feinflockige Niederschläge. Ganz wie Thonpulver verhielt sich auch Tierkohle, von der gleiche Teile genügen. Je länger die Mischung stehen bleibt, um so geringer ist der Caseïngehalt des Filtrates. Ebenso, wie der Caseïngehalt, vermindert sich auch der Fettgehalt des Filtrates. Vf. will keine bestimmten Schlüsse aus den Versuchen ziehen, sondern nur darauf hinweisen, dafs die Filtrationsversuche nicht mehr als beweisend für den Aggregatzustand des Caseïns angesehen werden können. (Pflüger's Arch. **26.** 442; Med. C.-Bl. **20.** 254. 8. April.)

Catherine Schipiloff, Über die *Entstehungsweise der Muskelstarre.* Auf Grund ihrer Versuche fühlt sich die Verfasserin für berechtigt, die Schlüsse zu ziehen, dafs die Totenstarre der Muskeln auf einer temporären Ausscheidung von chemisch unverändertem Myosin aus seinem halbflüssigen Zustande im Muskelplasma beruht, dafs diese Ausscheidung durch die postmortale Säureentwickelung im Gewebe verursacht wird, und dafs die spontane Auflösung der Totenstarre in noch nicht der Fäulnis anheimgefallener Muskelmasse durch die Entwickelung gröfserer Säuremengen bedingt ist. (Med. C.-Bl. **20.** 291—94. 29. April [März.] Genf.)

E. Baumann, Über den *Nachweis und die Darstellung von Phenolen und Oxysäuren aus Harn.* Vf. beschreibt die Darstellung von Phenol, p-Kresol, o-Kresol, Brenzkatechin und Hydrochinon, p-Oxyphenylessigsäure und Hydroparacumarsäure, Oxymandelsäure und Gallussäure. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 183—193. 20. März. Berlin.)

W. Tappeiner, Über *Celluloseverdauung.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 999—1002. 8. Mai. [17. April.])

v. Mering, *Zur Kenntnis der Reduktionsprozesse im Tierkörper.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1019—21. 8. Mai. [21. April.] Strafsburg.)

J. Blake, Über die *Beziehungen zwischen dem Isomorphismus, den Atomgewichten und der Giftigkeit verschiedener Metallsalze.* Vor einiger Zeit hat Richet Versuche über die Giftigkeit der Metalle veröffentlicht, indem er den Schlufs zieht, dafs keine Beziehung zwischen dieser Wirkung und der chemischen Funktion der Metalle besteht. Vf. erinnert, dafs er bereits im Jahre 1839 Untersuchungen über denselben Gegenstand ausgeführt hat, welche ihn zu einem entgegengesetzten Resultate führten. Später wurde von ihm über andere Versuche aus den Jahren 1840 und 1870 berichtet, welche zeigten, dafs der Isomorphismus insofern hier eine Rolle spielt, als die Verbindungen einer isomorphen Familie auch ähnliche physiologische Wirkungen hervorbringen, und weiter: dafs die Intensität der Wirkung solcher Salze einer isomorphen Familie durch ihr Atomgewicht bestimmt ist, insofern von einem Salze mit gröfserem Atomgewicht eine geringere Menge nötig ist, um die gleiche physiologische Wirkung hervorzubringen. Bei allen diesen Versuchen sind die Versuchssubstanzen direkt in das Blut eingeführt worden. (C. r. **94.** 1055—57. [10.*] April.)

Alex Müller, Über *Selbstreinigung und Nitrifikation von Schmutzwässern.* Vf. hat Versuche angestellt, um die schon früher von ihm sowie von anderen Forschern beobachtete Erscheinung, dafs Spüljauche bei Luftzutritt und mittlerer Temperatur eine bemerkbare Nitrifikation erleidet, näher zu studieren. Es zeigte sich dabei unter anderem, dafs für die Selbstreinigung der Flüssigkeit die Fäces schwieriger sind als der Harn. Luftzutritt ist selbstverständlich eine unerläfsliche Bedingung; eine höhere Temperatur begünstigt die Erscheinung. Das Nitrifikations-, oder kürzer das Nitroferment scheint immer in der Atmosphäre vorhanden zu sein, doch erfolgt die Nitrifikation viel schneller, wenn die betreffende Flüssigkeit mit einer nitrifizierenden infiziert wird. Mineralsalze, und zwar Carbonate, vielleicht auch Phosphate, sind nötig, doch ist die Gegenwart einer geeigneten organischen Substanz in passender Menge unerläfslich. Als die geeignetste gilt diejenige, welche in gesundem Harn vorkommt. Sie verschwindet während der Nitrifikation; wird sie der Jauche entzogen, so hört die Nitrifikation bald auf. (L. V. St. **27.** 334—39. April.)

R. H. Chittenden und **S. W. Lambert,** Über *arsenhaltiges Wismutsubnitrat.* (Amer. Chem. Journ. **3.** 396—402. Febr.)

John Castheláz, Über *Jodtinktur.* Die durch Auflösen von Jod in Alkohol bereitete Jodtinktur verändert sich mit der Zeit, indem sich allmählich Jodwasserstoff bildet. Nach folgender Vorschrift erhält man ein stets gleichbleibendes Präparat. 120 g Alkohol von

90 p. c., 10 g zweimal sublimiertes Jod und 1—2 g Kaliumjodat. Der Zusatz von Jodat hat den Zweck, aus der gebildeten Jodwasserstoffsäure das Jod wieder zu regenerieren: $KO,JO_5 + 6HJ = 6J + 6HO + KJ$. Da das Kaliumjodat in Alkohol unlöslich ist, so bleibt es am Boden des Gefäfses. Mit gleichem Erfolg kann man auch Natriumjodat anwenden. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **5.** 498—99. Mai.)

F. Beilstein, Über *Petersburger Rhabarber.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 901—2. 24. [15.] April. St. Petersburg.)

Arm. Gautier, Über die *unlösliche Modifikation des Pepsins.* In einer früheren Mitteilung (S. 305) hat Vf. gezeigt, dafs das Schafpepsin ungefähr 2 p. c. seines Gewichtes unlösliche Granulationen enthält, welche man abscheiden und auf Porzellanfiltern waschen kann. Diese bestehen ausschliefslich aus rundlichen oder eirunden, lichtbrechenden Körpern, welche trotz ihrer Unlöslichkeit mit einer sehr grofsen verdauenden Wirkung begabt sind; sie sind ein wahres unlösliches Pepsin, welches sein Vermögen, die Eiweifskörper zu peptonisieren, dem Umstande verdankt, dafs es sich in reinem oder schwach angesäuertem Wasser langsam in lösliches Pepsin umwandelt.

In folgender Weise hat sich Vf. von dieser Umwandlung überzeugt. Die Granulationen von 9,5 g Pepsin wurden auf der äufseren Fläche eines kleinen, flaschenförmigen Porzellanfilters, von der Gröfse eines Fingerhutes, gesammelt. In den Hals der Flasche war eine Röhre eingekittet, welche bis auf den Boden reichte, und durch welche man das Filter evakuieren konnte, um so durch eingesogenes, destilliertes Wasser die auf der Oberfläche befindlichen Granulationen abzuwaschen. Man liefs jeden Tag durch dieses Filter 50 ccm Wasser strömen, wodurch alle löslichen Teilchen abgewaschen wurden. Nach Ablauf von 5 Tagen konstatierte man, dafs das 5. Waschwasser rasch und fast vollständig 5 g Ochsenfibrin nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit $^1/_2$ p. c. löste. Fuhr man nun in dieser Weise von Tag zu Tag fort, indem man durch Anwendung gewisser Vorsichtsmafsregeln das Eintreten der Fäulnis verhütete, so konnte man nach drei Wochen konstatieren, dafs das 18. und 20. Waschwasser immer noch mit einer sehr bemerklichen verdauenden Wirkung begabt war.

Béchamp, welcher ebenfalls in dem Magensafte des Hundes unlösliche, sehr aktive Granulationen nachgewiesen hat, meint, dafs diese Körperchen, welche er Magenmikrozymen nannte, organisierte Wesen sind, deren Funktion in der Bildung von löslichem Pepsin besteht. „Der Versuch zeigt", sagt er, „dafs die Magenmikrozymen in einer neutralen Flüssigkeit nicht auf Eiweifskörper wirken; man weifs, dafs das Pepsin sich ebenso verhält. Man mufs deshalb annehmen, dafs letzteres durch jene gebildet wird, ebenso wie die Pankreazymase durch die Mykrozymen des Pankreas entsteht."

Béchamp, welcher das grofse Verdienst hat, zuerst in einer gröfseren Zahl von Drüsen und Flüssigkeiten des Organismus Körperchen entdeckt zu haben, die trotz ihrer Unlöslichkeit eine grofse Aktivität besitzen, hat immer die Ansicht vertreten, dafs diese Körperchen oder Mikrozymen die spezielle Aufgabe haben, lösliche Fermente zu produzieren. Allein er hat, wie Vf. meint, hierfür noch keinen direkten experimentellen Beweis geliefert. Man sieht aus den zitierten Worten, dafs er auf indirektem Wege durch Induktion zu der Annahme des pepsinproduzierenden Vermögens der Magenmikrozymen gelangt. Der Vf. hält hiergegen seine durch den Versuch bestätigte Erklärung der einfachen Umwandlung jener Körperchen in lösliches Pepsin für vollständig befriedigend.

Erzeugen nun diese Granulationen das lösliche Pepsin durch eine einfache chemische Umwandlung, analog der Hydratation der Stärke in überhitztem Wasser, oder sind sie, wie Béchamp meint, mit Lebensfähigkeit begabte Organismen, deren Funktion in der Sekretion von Pepsin besteht? Vf. entscheidet sich für die erstere Ansicht, und zwar aus folgenden Gründen.

1. Man nimmt selbst unter den stärksten Vergröfserungsgläsern im Innern der Granulationen keine Organisation wahr. 2. Im Widerspruch mit dem allgemeinen physiologischen Gesetz, dafs jeder mit Funktion begabte Organismus sich vermehrt, sind diese Granulationen in sterilisierten Verdauungsflüssigkeiten nicht fähig, sich zu vermehren. 3. Sie verdauen die Eiweifskörper selbst in Gegenwart sehr energischer Gifte, wie Blausäure, welche die Wirkung anderer geformter Fermente, und besonders der Vibrionen vollständig aufheben. 4. Endlich wirken die Granulationen bei der Magenverdauung nur in einer sauren Flüssigkeit, während im Gegenteil die Bakterien und ihre Keime neutrale oder alkalische Flüssigkeiten verlangen.

Allgemein nimmt man an, dafs das Pepsin das einzige lösliche Ferment der Magenverdauung ist. Vf. hat sich gefragt, ob es in Wahrheit löslich und hinreichend ist. Béchamp giebt zu, dafs er sich diese Frage niemals gestellt hat. „Die aktiven organischen Substanzen des Magensaftes", sagt er, „sind unzweifelhaft löslich . . ., eine Substanz, von der man das Rotationsvermögen bestimmen kann, ist notwendig löslich. Der Vf. hat seinerseits niemals geglaubt, dafs eine durchsichtige Flüssigkeit absolut von allen unlös-

lichen oder organisierten Teilchen frei sei. Die Verdauung der Eiweifskörper ohne Intervention irgend eines Körperchens war zweifelhaft: der Beweis dafür ist niemals beigebracht, ja die Thatsache selbst bestritten worden. Der Vf. hat deshalb geglaubt, es nachweisen zu müssen, und seine Note vom 3. April hat zum Zweck, zu zeigen, dafs der Magensaft und die Pepsinlösungen, nachdem sie durch Filtrieren durch Porzellan von jedem organisierten Körper befreit waren, vollständig das Fibrin zu verdauen vermögen. (C. r. **94.** 1192—95. [24.*] April.)

H. Leo, *Untersuchungen zur Frage der Bildung von freiem Stickstoffe im tierischen Organismus.* Vf. hat unter PFLÜGER's Leitung die zwischen SEEGEN und NOWAK einerseits und PETTENKOFER und VOIT andererseits streitige Frage, ob ein Teil des Stickstoffes der Eiweifskörper beim Ablaufe der Stoffwechselvorgänge Gasform annimmt, durch erneute Untersuchungen mit wesentlich veränderten Methoden zu entscheiden gesucht. Das Tier wurde nicht in einen abgeschlossenen Atemraum gebracht, sondern atmete durch eine Trachealkanüle direkt Sauerstoff aus einem spirometerartigen Gasometer ein, bei dem als Sperrflüssigkeit Chlorkaliumlösung verwendet war, und in eine Glocke zurück. Die gebildete Kohlensäure wurde durch Kalilauge absorbiert, die etwa in die Exspirationsluft übertretenden organischen Verbindungen, wie bei SEEGEN und NOWAK, durch ein in den Atemapparat eingeschaltetes, zum Glühen erhitztes, mit Kupferoxyd gefülltes Rohr verbrannt. Der ganze Inhalt des Atemapparates betrug nicht mehr als etwa 500 ccm. Auch eine sehr geringfügige Ausscheidung von gasförmigem Stickstoffe mufs sich bei der Kleinheit des Atemraumes sehr bald bemerkbar machen. Der Apparat war bei Beginn der Versuche mit Sauerstoff gefüllt, das Versuchstier atmete ferner schon vor dem Ansetzen an den Apparat Sauerstoff ein und in die freie Luft aus, bis man annehmen konnte, dafs die Lungen vollständig von atmosphärischem Stickstoffe befreit seien.

In der ersten Reihe von Versuchen war das Tier (stets Kaninchen) durch die Trachealkanüle mit dem Apparate verbunden, aber auf keine Weise von der umgebenden Luft abgeschlossen. Die Stickstoffausscheidung betrug pro Kilo und Stunde 0,0089, resp. 0,0083 g, fast doppelt soviel als bei SEEGEN und NOWAK. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Kopf des Tieres, nachdem die Verbindungen hergestellt waren, vollständig eingegipst. Die Stickstoffausscheidung sank infolge dieser Mafsregel beträchtlich. Sie betrug in den einzelnen Versuchen pro Kilo und Stunde 0,0026—0,00196—0,0021—0,0031—0,0022—0,0034 g. Ein Kontrollversuch, in welchem der Sauerstoff nicht durch ein Versuchstier, sondern durch glühende Kupferspäne verbraucht wurde, zeigte, dafs der gefundene Stickstoff nicht einer Verunreinigung des Sauerstoffes seinen Ursprung verdankte. Die am Ende des Versuches in dem ganzen Atemapparate befindlichen Stickstoffmengen betrugen nur 1,03, resp. 0,64 ccm. Der Stickstoff konnte also nur aus dem Tiere selbst stammen und es mufste nun entschieden werden, ob er im Tiere gebildet oder durch Diffusion aus der atmosphärischen Luft in die Lunge gelangt sei. Das Tier wurde nun unter Wasser versenkt. Die N-Ausscheidung sank unter diesen Verhältnissen auf 0,00034, resp. 0,00054 pro Kilo und Stunde; endlich wurde aufserdem auch noch der ganze Atemapparat unter Wasser gebracht. Die betreffenden Zahlen waren nunmehr 0,00039 und 0,00043. Das Mittel aus diesen letzten vier Versuchen beträgt 0,00042, während es sich bei SEEGEN und NOWAK zu 0,0052, also mehr als zwölfmal so hoch stellt. Durch fortlaufende Bemühungen, die auf die Beseitigung von Fehlerquellen gerichtet waren, gelang es also, die Stickstoffausscheidung auf ein Minimum herabzudrücken; auf 24 Stunden und 1 kg Tier werden danach 0,01 g N gasförmig ausgeschieden, etwa entsprechend 0,066 g Eiweifs, ein Wert, der für Stoffwechseluntersuchungen nicht in Betracht kommt. Beim Hunde würden nach B. etwa 0,55 p. c. des gesamten Eiweifs den Stickstoff in Gasform abgeben. (PFLÜGER's Arch. **26.** 218; Med. Centralbl. **20.** 295—97. 29. April.)

J. Dogiel, *Bemerkung zu der Notiz von C. Binz und H. Schulz: Zur chemischen Theorie der Arsenwirkungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 572—74. 27. März. [30. Dez. 1880.] Kasan.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

De Kokscharoff und **Des Cloizeaux,** Über die *Krystallformen und die Verbindung des Vauquelinit und des Laxmannit.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **25.** 421—26. März.)

L. Bourgeois, *Künstliche Darstellung des Witherits, des Strontianits und des Kalkspats.* (C. r. **94.** 991—92. [3.*] April.)

A. de Schulten, *Künstliche Darstellung des krystallisierten wasserhaltigen Silicates.* (C. r. **94.** 992—93. [3.*] April.)

Alph. Cossa, Über den *Hieratit.* Ganz nahe bei den Fumerolen des Kraters der Insel Vulkano findet man stalaktitenartige Konkretionen, welche eine Art von Tuff

bilden, welche aus trachytischen Fragmenten und zersetzter Lava bestehen. Ihre Farbe ist grau; sie sind von Adern eines selenhaltigen Schwefels und eines Arsensulfites durchzogen und mit Efflorescenzen von Ammoniumeisenchlorür bedeckt. Mit der Lupe erkennt man darin einige Lamellen von Borsäure und eine grofse Menge gut ausgebildeter Krystalle, welche Vf. zuerst für einen an Cäsium und Rubidium reichen Kaliumalaun hielt, ähnlich dem, welchen er im Jahre 1877 unter den Mineralien der Insel Vulkano gefunden hat. Behandelt man diese Konkretionen mit viel destilliertem, siedendem Wasser, so lösen sie sich zu $^3/_4$ ihres Gewichtes auf.

Die filtrierte Lösung reagiert sauer und setzt bald eine relativ beträchtliche Menge einer gallertartigen Substanz ab, welche nach dem Austrocknen auf Papier zu kleinen, farblosen Krystallen wird, deren vorherrschende Form ein mit Oktaederfacetten besetzter Würfel ist. Die Analyse dieser Krystalle zeigt, dafs ihre Zusammensetzung genau die des Kaliumfluosilicates, $2KFl,SiFl_4$, ist, mit dem sie auch sonst durchaus übereinstimmen. Aus 3 kg Masse konnten mehr als 200 g des reinen Salzes extrahiert werden. Da dasselbe bis jetzt unter den Mineralien noch nicht bekannt ist, so nennt es Vf. Hieratit, von dem griechischen Namen Hiera für die Insel Vulkano. Die Mineralien, welche den Hieratit begleiten, sind selenhaltiger Schwefel, Realgar, Mirabilit, Glauberit, Borsäure, Cäsium- und Rubidiumalaun, sowie in Wasser lösliche Verbindungen von Arsen, Eisen, Thallium, Zink, Zinn, Wismut, Blei und Kupfer. Der Gehalt an Cäsium ist gröfser als der an Rubidium: aus 3 kg Konkretionen konnten 4 g Cäsiumalaun extrahiert werden. Das Thallium, welches sich ebenfalls als Alaun findet, beträgt nur $^1/_{1000}$; nach dem Eisen ist das in der wässrigen Lösung vorherrschende Metall das Zinn (vielleicht als Kaliumfluostannat). Aber auch die übrigen Metalle: Zink, Blei, Wismut und Kupfer sind in solcher Menge darin enthalten, dafs sie sich leicht durch die gewöhnlichen analytischen Methoden nachweisen und abscheiden lassen. Der Vf. macht besonders auf die Gegenwart *löslicher* Verbindungen von Zinn und Wismut aufmerksam, welche bis jetzt unter den vulkanischen Exhalationen noch nicht beobachtet worden sind. (C. r. **94**. 457—58. [13.*] Febr.)

W. Flight, Über die *Einwirkung von Natriumhydrat und Carbonat auf Feldspat und Wollastonit.* Eine Probe von Adular wurde bei 120° getrocknet und mit seinem $3^1/_2$-fachen Gewicht Natriumhydrat in konzentrierter Lösung 25 Stunden bei 100° in einer Platinschale digeriert; hierdurch waren 35,688 p. c. des Adular löslich geworden. Als allgemeines Resultat stellte Vf. fest, dafs das Natriumhydrat als ein kräftiges Lösungsmittel auf Silicate wirkt, dafs dagegen das Natriumcarbonat nur eine geringe Einwirkung besitzt. Ferner wurde gezeigt, dafs die Einwirkung des Natriumhydrates nur die eines gewöhnlichen Lösungsmittels ist. (Chem. N. **45**. 105. 10. [2.] März; J. Chem. Soc. **41**. 159. April.)

Alex. Iwan, *Der Bauxit und dessen Wichtigkeit für industrielle Zwecke.* (Österr. Ztschr. **30**. 129—32 u. folgde.)

Malvern W. Iles, *Ein neues Manganmineral.* Dieses wurde in Colorado gefunden. Es besteht aus lose zusammenhängenden, zerreiblichen, orthorhombischen (?) Prismen; Härte 0,75—1; Dichte 2,1627; Glimmerglanz ähnlich dem Kaolin, Farbe milchweifs; Zusammensetzung, unter Benutzung der neuen Atomgewichte, der Formel:

$$FeSO_4.ZnSO_4.5MnSO_4 + 28H_2O$$

entsprechend. (Amer. Chem. Journ. **3**. 420—22. Febr.)

J. Brandl, Über die *chemische Zusammensetzung der Mineralien der Kryolithgruppe.* Der Vf. hat vor kurzem der Münchner Akademie der Wissenschaften (1882. 57) eine Abhandlung über die verschiedenen Kryolitharten vorgelegt, nach welcher sie folgende Zusammensetzung besitzen:

Kryolith (derb und krystallisiert)	$AlF_3 + 3NaF$
Pachnolith	$AlF_3 + CaF_2 + NaF$
Thomsenolith	$AlF_3 + CaF_2 + NaF + H_2O$
Ralstonit	$4AlF_3 + 3Na(MgCa)F + 3H_2O$
Chiolith	$3AlF_3 + 5NaF$
Prosopit	$Ca(Mg,Na)Al_2(FOH)_8$.

Diesen Formeln liegt die Annahme eines einwertigen Fluors mit dem Atomgewichte 19 und eines dreiwertigen Aluminiums zu Grunde. Allein, wenn man die Kieselfluorwasserstoffsäure nicht nur für eine molekulare, sondern für eine chemische Verbindung halten will, wofür manche Gründe sprechen, so ist man genötigt, das Element Fluor zweiwertig anzunehmen und ihm das Atomgewicht 38 beizulegen. Und wirklich hat Vincenz Kletzinsky die Dampfdichte des Fluorwasserstoffgases dem entsprechend gefunden. Es ergab sich nämlich im Durchschnitte das Gewicht eines Liters Fluorwasser-

stoff zu 1,77 g, woraus sich sein Molekulargewicht zu 39,5 oder fast 40, das ist 38 + 2, und seine Molekularformel FH_2 (F = 38) berechnet.

Dem entsprechend ergeben sich die Formeln (Aluminium wie gewöhnlich vierwertig gerechnet):

Kieselflufssäure . . .	SiF_3H_2
Kryolith	$Al_2F_6Na_6$
Pachnolith	$Al_2F_6Ca_2Na_2$
Thomsenolith	$Al_2F_6Ca_2Na_2 + 2H_2O$
Ralstonit	$Al_2F_6Na_6(Mg,Ca) + 3Al_2F_3 + 3HO$
Chiolith	$Al_2F_6Na_6 + 2(Al_2F_3Na)F$?

Prosopit : ? (Diese Formel läfst sich weder mit F = 19, noch mit F = 38 konstruieren).

Allerdings wurde die Dampfdichte des Fluormethyls zu 1,186 (Luft = 1) gefunden, welchem ein Molekulargewicht von 34,3, sowie das Atomgewicht des Fluors zu 19,1 entsprechen würde. Allein, da offenbar nur einer dieser beiden Werte richtig sein kann, eine etwaige Dissociation aber eher bei dem komplizierter gebauten Fluormethyl als bei der Flufssäure vorauszusetzen ist, endlich aber auch die Formeln der Fluorverbindungen hierdurch weit einfacher werden, erscheint die Annahme des zweiwertigen Fluors völlig gerechtfertigt. (Österr. Ztschr. **30**. Beilage Nr. 4 (zu Nr. 17.) 36. 29. April.)

L. Ricciardi, *Analyse einer vulkanischen Asche des Ätna am 23. Januar 1882.* Am 23. Januar gewährte der Ätna einen ungewöhnlichen Anblick: eine dicke Rauchsäule lag über dem grofsen Krater, während ein Aschenregen auf die Stadt und deren Umgebung herabfiel. Die Asche ist dunkelgrau und erscheint sehr fein, wird vom Magnet angezogen und rötet in angefeuchtetem Zustande Lackmus. Durch Mineralsäuren wird sie unvollkommen zersetzt. Beim Glühen entweicht eine grofse Menge Schwefelsäure, wodurch ein Gewichtsverlust von 22,11 p. c. bewirkt wird; doch findet hierbei zugleich eine Sauerstoffabsorption durch Eisenoxydul statt, welches sich dabei in Oxyd verwandelt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung: 37,82 Kieselsäure, 20,57 Schwefelsäure, 9,97 Thonerde, 14,05 Eisenoxydul, 11,98 Kalk, 3,64 Magnesia, 1,02 Chlor, 0,95 Kali und Natron. Aufserdem finden sich noch Spuren von Titan, Phosphorsäure, Chrom und Mangan. (C. r. **94**. 586—87. [27.*] Febr.)

A. Michel Levy, Über die *Natur der Sphäroliden,* welche einen stetigen Bestandteil der eruptiven Gesteine bilden. (C. r. **94**. 464—66. [13.*] Febr.)

Dieulafait, Über die *Borsäure.* Existenz der Borsäure in beträchtlichen Mengen in den Salzseen der modernen Periode und den natürlichen Salzwässern. II. Abh. (Ann. Chim. Phys. [5.] **25**. 145—67. Febr.)

E. Reyer, *Geologie des Eisens.* 1. Wässerige Bildung; 2. Eisenerze in Eruptivmassen; 3. Eisenerzgänge und Kontakt-Lagerstätten. Die Hauptresultate sind folgende: 1. Ursprüngliche Ablagerungen von Eisenspat, Raseneisen u. s. f. können später metamorphosiert werden. — 2. Konkretionäre Linsen und Lager von Eisenspat können gleichfalls in Hydrat, Oxyd oder Magnetit verwandelt werden. — 3. Eisenspatlager und Linsen, welche als Verdränger von Kalklagern auftreten, können ebenfalls mit der Zeit in Brauneisenerz, Roteisenerz oder Magnetit umgewandelt werden. — 4. Hydatogene Erzgänge, durch Lateralsekretion oder durch Zufuhr aus gröfserer Entfernung entstanden. — 5. Hohlraumfüllungen. — 6. Erzlager als Rückstände der Auslaugung eisenhaltiger Gesteine (Kalke). — 7. Eisenerz als ursprünglicher Bestandteil von Eruptivmassen. — 8. Kontaktlagerstätten (neben Eruptivmassen). — 9. Trümmerlagerstätten (und Wäschen). — Fast die ganze Weltproduktion wird durch die Typen 2 und 3 gedeckt, und zwar sind unter diesen wieder die Spat- und Brauneisenlager von ungleich gröfserer Bedeutung als die von ihnen abstammenden Oxyd- und Magnetitlager. England, welches fast den halben Weltbedarf an Eisen deckt, stützt sich auf die erste Kategorie, Amerika auf die zweite Gruppe. Mit der raschen Entwickelung der amerikanischen Eisen- und Kohlenproduktion gelangt die zweite Kategorie zu immer gröfserer Bedeutung. (Öster. Ztschr. **30**. 89—91 109—112. 25. Febr. und 4. März.)

Fr. Stolba, *Analyse des Quellwassers des Pilzner bürgerlichen Brauhauses.* Die Zusammensetzung dieses zum Brauen des berühmten Pilsner Bieres dienenden Wassers ergab sich pro Liter also: K_2O 4,42, Na_2O 9,37, CaO 42,28, MgO 23,28, FeO 1,04, Cl 7,61, SO_3 21,11, N_2O_5 0,85, CO_2 geb. 50,17, SiO_2 15,60, P_2O_5 0,71, organ. Stoffe 6,43 mg. Härte: 7,49°. Das zum Teil mit Verwendung findende Radbuza-Wasser hat eine Härte von 2,66°. (Listy chem. **6**. 136—37. Febr. Prag, Techn. Lab. d. böhm. Technik.)

Oberlin und **Schlagdenhauffen,** *Mineralquelle von Schinznach.* (Journ. Pharm. Chim. [5.] **5**. 490—94. Mai.)

J. C. Thresh, *Analyse des Mineralwassers der Buxtonquelle.* Die Dichte wurde gleich 0,99992 gefunden. Die Analyse ergab für 10000 Teile Wasser folgende Zusammensetzung:

Calciumcarbonat	2,0014	Natriumchlorid	0,4412
Magnesiumcarbonat	0,8587	Ammoniumchlorid	0,0003
Ferrocarbonat	0,0044	Magnesiumchlorid	0,1361
Manganocarbonat	0,0040	Kieselsäure	0,1356
Bariumsulfat	0,0069	Lithium	Spur
Calciumsulfat	0,0373	Strontium	Spur
Kaliumsulfat	0,0888	Phosphorsäure	Spur
Natriumsulfat	0,1205	Organische Substanz	0,0033
Bleisulfat	0,0006	Freie Kohlensäure	0,0287
Natriumnitrat	0,0037	Freier Stickstoff	0,0272
Calciumfluorid	0,0028		3,9015

(Chem. N. **45**. 84. 24. [16.] Febr. London, Chem. Soc.; C.-Bl. 1881. 510. 722.)

R. Kayser, *Untersuchung des Mineralwassers von Adelholzen in Oberbayern.* Die Proben wurden direkt an der Quelle geschöpft. Bei der Probenahme war die Lufttemperatur 6,0°, die Wassertemperatur 9,4°. Im Hektoliter wurde gefunden:

Freie und halbgebundene Kohlensäure (CO_2)	12,275 g
Kohlensaurer Kalk ($CaCO_3$)	17,892
Kohlensaure Magnesia ($MgCO_3$)	9,007
Kohlensaures Natron (Na_2CO_3)	0,358
Chlornatrium (NaCl)	1,989
Schwefelsaurer Kalk ($CaSO_4$)	1,325
Kieselsäure (SiO_2)	0,800
Eisenoxydul (FeO)	1,659
Manganoxydul (MnO)	0,400
Rubidiumoxyd (Rb_2O)	0,264

Cäsium, Baryt, Strontian, Lithion, Arsen waren nicht vorhanden. (Rep. anal. Chem. **2**. 97—98. 1. April. Nürnberg.)

7. Analytische Chemie.

Walther Hempel, Über die *Löslichkeit der Gase in vulkanisiertem Gummi.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 912—13. 24. [14.] April.)

Alex. Müller, *Pulverisieren von Papierfiltern.* Wenn grofse Filter verbrannt werden sollen, z. B. bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Schmutzwässern etc., so mufs die Substanz derselben innig mit Natronkalk gemischt werden. Um sie zu diesem Zwecke zu präparieren, werden sie mit dem gleichen bis 1½ fachen Gewichte verdünnter Salzsäure angefeuchtet und getrocknet, worauf sie sich leicht pulvern lassen. (Landw. Vers.-Stat. **27**. 340. April.)

R. Fresenius, *Berichtigung, betreffend den Artikel von Kupfferschläger* (S. 138) Über *Darstellung und Verwendung der Molybdänsäurelösung.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 331—32. 27. [15.] Febr. Wiesbaden.)

Edmund Knecht, *Zur Kenntnis der Fluoresceïnreaktion.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1068 bis 1072. 8. Mai. [26. April.] Zürich.)

W. A. Ross, *Anwendung von Borsäure beim Lötrohrprobieren.* (B.- u. H.-Ztg. **41**. 101—2. 17. März.)

M. Richter, *Neue titrimetrische Bestimmung des Kaliumdichromates und Verwendung desselben als Titersubstanz für Ätzkalien.* Man löst das Dichromat in Wasser, setzt sehr wenig Phenolphtaleïn hinzu, welches, da es in Alkohol gelöst ist, sich ausscheidet, und titriert mit Kalilauge; diese mufs mittels Phenolphtaleïn auf Schwefelsäure gestellt sein, welche ebenfalls mit Phenolphtaleïn eingestellt war. Hierbei verwandelt sich zuerst die rote Farbe des Dichromates in die gelbe des Monochromates und das Ende der Reaktion wird scharf an der bleibenden Rotfärbung der Flüssigkeit erkannt. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 205—8. April. Berlin.)

M. Richter, Über die *Alkalinität des einfach chromsauren Kalis und den eigentlichen Farbstoff des Lackmus.* Vf. nimmt an, dafs die blaue Färbung des Lackmus die Folge

einer Oxydation des Farbstoffes ist. Phenolphtaleïn wird von dem Salze nicht verändert. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 204—5. April. Berlin.)

O. Knublauch, *Darstellung der Normalsäure.* Vf. entwickelt aus einem bestimmten Gewichte gut krystallisierten, reinen und trocknen, neutralen Ammoniumsulfates durch Zersetzung mit Kali Ammoniak, fängt dasselbe in der Schwefelsäure auf, deren Titer man zu stellen hat. Hierzu bedient er sich des von ihm konstruierten Ammoniakabsorptionsapparates, welcher auf Taf. II. abgebildet ist. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 165—66. April.)

Alex. Müller, *Kautschukwischer zum Reinigen von Gläsern.* Um geringe Mengen von anhaftendem Bodensatze in Bechergläsern, Flaschen, Schalen etc. zu entfernen und auf ein Filter zu bringen, benutzt Vf. kleine, aus vulkanisiertem Kautschuk geschnittene Zungen, in welche das zugespitzte Ende eines biegsamen, doch hinreichend steifen Metalles gebohrt wird. (Landw. Vers.-Stat. **27.** 339—40. April.)

A. Bernthsen, *Volumetrische Stickstoffbestimmung.* Wenn man bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung die Kohlensäure nicht im Rohre entwickelt, sondern aus einem Kohlensäureentwickelungsapparate zuführt, so erhält man wegen der im Marmor eingeschlossenen Luft ein Plus von Stickstoff. Dies vermeidet man, wenn man den Marmor zuvor in dickwandigen Flaschen mit Wasser bedeckt und das Gefäſs mit der Wasserstrahlpumpe gut evakuiert. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 63. Jan. Heidelberg.)

W. Demel, *Notiz über schwer verbrennliche Körper.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 604—5. 27. [10.] März. Troppau.)

Walther Hempel, Über die *Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 910—11. 24. [14.] April.)

Alfred Schulze, Über die *Ausdehnung der wichtigsten Titrierflüssigkeiten durch die Wärme.* Vf. giebt Tabellen über die Ausdehnung folgender Titrierflüssigkeiten zwischen 0 und 30°. Wasser, Normaloxalsäure, Normalsalzsäure, Normalsalpetersäure, Normalschwefelsäure, kohlensaures Natron, Normalnatronlauge, empierische Normalchlornatriumlösung, empierische $^1/_{10}$-Chlornatriumlösung, systematische $^1/_{10}$-Chlornatriumlösung, systematische $^1/_{100}$-Chlornatriumlösung, $^1/_{10}$-Silberlösung, $^1/_{100}$-Silberlösung, $^1/_{10}$-Chamäleonlösung, $^1/_{100}$-Chamäleonlösung, VOLHARD's Rhodanammoniumlösung (systematische und empierische). Hierzu sind noch Korrektionstabellen für 1 ccm Wasser in Glas und für 1 ccm Titrierflüssigkeiten gegeben. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 167—78. April.)

A. Guyard, Über die *Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure als Ammoniak.* Die Bestimmung beruht darauf, daſs bei Gegenwart von Sumpfgas und Natronkalk in der Rotglühhitze alle Oxyde des Stickstoffs, sowie auch die Nitroverbindungen der organischen Körper vollständig in Ammoniak umgewandelt werden. Die Manipulationen sind dieselben wie beim WILL-VARENTRAPP'schen Verfahren, und die Ausführung ist die folgende. Man mischt 5 g zuvor getrocknetes Natriumacetat mit 45 g Natronkalk, bringt 10—15 g dieses Gemenges an das Ende des Verbrennungsrohres, mengt dann 35—40 g mit 0,4—0,5 g der stickstoffhaltigen Substanz, schüttelt das Gemenge in die Röhre und giebt endlich noch, wie gewöhnlich, eine entsprechende Schicht von gewöhnlichem gekörnten Natronkalk hinein. Dann leitet man die Verbrennung wie bei der Bestimmung des Stickstoffs. (C. r. **94.** 951—52. [3.*] April.)

A. Jorissen, *Neues Reagens auf salpetrige Säure.* Vf. benutzt die von VOGEL angegebene prachtvoll violette und dann schön blau werdende Färbung, welche man erhält, wenn salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung von Rosanilin oder Fuchsin einwirkt, zum Nachweis der salpetrigen Säure. Die blaue Farbe geht nach einiger Zeit in grün und schlieſslich in gelb über. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 210—12. Lüttich.)

C. Böhmer, *Kaliumpermanganat und Chromsäure als Absorptionsmittel für Stickoxyd.* Eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche in 100 ccm nur einige Gramm des Salzes enthält, besitzt dasselbe Absorptionsvermögen für Stickoxyd wie ein gleiches Volum einer gesättigten Eisenvitriollösung, und zwar besitzt sie diese Eigenschaft sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung. Das Stickoxyd wird hierbei zu Salpetersäure oxydiert. Eine Erwärmung, welche die Wirkung der Eisenvitriollösung verzögert, wirkt hier, sowie bei der Chromsäure beschleunigend. Vf. benutzt solche Absorptionslösungen bei der Ausführung der SACHSSE-KORMANN'schen Methode zur Bestimmung der Amidosäuren. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 212—14. April. [Dez. 1881.] Münster.)

J. Lawrence Smith, Über die *Bestimmung des Phosphors im Eisen.* Von dem zu untersuchenden Eisen, gleichviel ob dasselbe Schmiede- oder Guſseisen, wird 1 g in einer Platinschale mit 3—4 ccm Wasser und 10—15 ccm Königswasser (vorher durch Mischen von 2 Tln. Salzsäure und 1 Tl. Salpetersäure bereitet) übergossen, nach völliger Lösung im Wasserbade eingedampft und hierauf im Luftbade bei 140—150° C. 30 Minuten bis 1 Stunde erhitzt, um alle Kieselsäure unlöslich zu machen. Zu dem Trockenrückstand setzt man 3—4 ccm Salzsäure und ebensoviel Wasser und erwärmt gelinde über der Lampe oder im Wasserbade. Nachdem alles Eisen gelöst ist, setzt man noch etwas Wasser zu,

filtriert und verdünnt das Filtrat auf 100 ccm. Um den Phosphor auf eine möglichst kleine Menge Eisen zu konzentrieren, werden 90—92 ccm der Lösung in einer Porzellan- oder Platinschale mit 100 ccm Wasser gemischt und das Eisen durch Natrium- oder Ammoniumsulfit reduziert. Vf. zieht das letztere Reduktionsmittel vor und bereitet dasselbe durch Sättigen einer Mischung gleicher Teile starken Ammoniak und Wasser mit schwefliger Säure. 3 oder 4 ccm dieser gesättigten Lösung werden der Eisenlösung zugesetzt und so lange gekocht, bis alle schweflige Säure entwichen ist, was man am Geruch mit genügender Deutlichkeit erkennt. Die Flüssigkeit muſs hierbei immer sauer bleiben. Man versetzt sie dann noch warm mit Ammoniak und 20 ccm Essigsäure, wodurch der entstandene Niederschlag vollständig gelöst wird, und fügt noch 1—2 ccm Ammoniumacetatlösung hinzu. Endlich mischt man das Ganze mit den zurückbehaltenen 8—10 ccm der ersten Eisenlösung, setzt 200—300 ccm Wasser hinzu und kocht 30 Minuten bis eine Stunde, wobei man das verdampfte Wasser ergänzt. Hierdurch bildet sich ein basisches Eisenoxydsalz, welches allen in dem Metall vorhandenen Phosphor enthält. Diesen Niederschlag sammelt man mittels der Filterpumpe auf einem kleinen Filter und wäscht ihn nicht aus, sondern erwärmt in der Schale, in der man die Eisenlösung gekocht hatte, eine Mischung von 5—6 ccm Salzsäure mit ebensoviel Wasser, wodurch alle anhaftende Substanz gelöst wird; diese heiſse Säure gieſst man auf das Filter, nachdem man die Verbindung mit der Filterpumpe beseitigt hat, um den Niederschlag zu lösen, und wäscht das Filter ein- bis zweimal aus. Die Lösung wird in einer Porzellanschale über dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der nicht überhitzte Rückstand mit 1—2 ccm Salpetersäure und der gleichen Menge Wasser übergossen. Hierdurch erhält man eine klare Lösung, wenn kein Titan im Eisen war; ist letzteres der Fall, so bildet sich ein flockiger Niederschlag, welcher sich leicht durch das Filter beseitigen läſst. Zu der Lösung, welche nicht mehr als 10—20 ccm betragen soll, wird vorsichtig Ammoniak gesetzt, bis der zuerst gebildete Niederschlag durch Umschütteln nicht mehr gelöst wird. Dann fügt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu, um die Lösung wieder zu klären, und vermischt dieselbe in einem kleinen Becherglase mit 30 ccm Molybdänsäurelösung, worauf man 15—20 Minuten auf 80° erwärmt und mit dem Glasstabe umrührt. Der Phosphor wird als Ammoniakdoppelsalz gefällt, welches sich als gelbes Pulver nach 30 Minuten vollständig abscheidet, das man auf einem gewogenen Filter sammelt, auswäscht und bei 120° wägt. Vf. rät, mit dem Waschen einige Stunden zu warten. (Sill. Amer. J. [3.] **23.** 316—20. April.)

F. J. Lloyd, *Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.* Der Vf. giebt zuerst einen Überblick über den gegenwärtigen Stand dieser Frage und teilt dann seine eigenen Versuche mit. Er läſst zuerst eine alkalische, neutrale und saure Lösung von Ammoniumcitrat auf Coprolithen, Knochenasche und gefällte Phosphate einwirken. Er fand, daſs die ersten beiden in ammoniakalischer und neutraler Lösung wenig, frisch gefällte Phosphate dagegen in alkalischer Flüssigkeit leicht löslich sind. Sodann richtete er seine Aufmerksamkeit auf den Einfluſs, welchen die relativen Mengen von Citronensäure und Ammoniak auf die Löslichkeitsverhältnisse üben. 20-, 30- und 40-prozentige Lösungen wurden angewendet und dabei die Menge des Ammoniaks variiert. Er schlieſst aus seinen Versuchen, daſs eine ammoniakalische Lösung von Ammoniumcitrat, welches auch immer ihre Konzentration sein mag, weder auf mineralische Phosphate, noch auf Knochenasche einwirkt, wohl aber fähig ist, gefällte Calciumphosphate zu lösen. Die nächste Frage, welche zu entscheiden war, war die, ob diese ammoniakalischen Lösungen auf die zurückgegangene Phosphorsäure wirken. Nach verschiedenen Versuchen, entsprechend den Methoden von Fresenius, Petermann, Joulie etc. ergab sich, daſs die genauesten Resultate erhalten werden, wenn man 1 g des Phosphates mit 50 ccm einer kalten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcitrat, die 30—40 p. c. Citronensäure enthält, extrahierte. (Chem. N. **45.** 84. 24. [16.] Febr. London. Chem. Soc.)

Carl Mohr, *Notizen zur Phosphorsäurebestimmung.* (Ztschr. anal. Chem. **21.** 216 bis 218. April.)

A. Grupe, A. v. Ollech und **B. Tollens**, Über die *Anwendung von Citronensäurelösung in der Phosphatanalyse.* (Landw. Vers.-Stat. **27.** 341—44. April. [Sept. 1881.] Göttingen.)

John Pattinson, *Bestimmung des Arsens im Kupfer.* (Chem. N. **45.** 136—37. 31. März. [23. Febr.] Newcastle-upon-Tyne, Chem. Soc.)

R. Fresenius, *Zur Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid.* Vf. bestätigt durch vergleichende Versuche, daſs kein Grund vorliegt, bei der Berechnung des Chlorkaliums aus dem bei 130° getrockneten Kalumplatinchlorid ein anderes Verhältnis als das 100 : 30,56 zu Grunde zu legen. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 234—39. April. Wiesbaden.)

Kleine Mitteilungen.

Unverbrennlichmachen von Geweben und dergl. Es sind bis jetzt folgende Mischungen empfohlen worden: 1. **Versmann** und **Oppenheim.** Eine Lösung von wolframsaurem Natron von 28° Twaddle mit 3 p. c. phosphorsaurem Natron versetzt. 2. **Nicoll.** 6 Tle. Alaun, 2 Tle. Borax, 1 Tl. wolframsaures Natron, 1 Tl. Dextrin in Seifenwasser gelöst. 3. **Siebdrath.** 2 Tle. Alaun, 5 Tle. phosphorsaures Ammoniak, 100 Tle. Wasser. 4. **Patera.** 5 Tle. Borax, $2^1/_4$ Tle. Bittersalz, 20 Tle. Wasser. 5. **Martin.** 8 Tle. schwefelsaures Ammoniak, $2^1/_2$ Tle. kohlensaures Ammoniak, 3 Tle. Borsäure, 2 Tle. Borax, 2 Tle. Stärke und 10000 Tle. Wasser. Die Gewebe müssen zuvor von der Appretur vollständig frei sein, was man durch Erwärmen mit einer schwachen Lösung von Borax oder Soda erzielt. Sie werden dann mit den betreffenden Lösungen vollständig getränkt, ausgerungen und an einem mäßig warmen Orte getrocknet. Hierauf können sie wie gewöhnlich gebügelt und in Gebrauch genommen werden. Beim Prüfen solcher Gewebe auf ihre Feuersicherheit hat man sich nicht bloß darauf zu beschränken, die Quantität des zur Imprägnierung benutzten Materiales zu bestimmen, sondern vor allen Dingen auch die Entflammbarkeit und das Nachglimmen des Stoffes zu untersuchen. (Pharm. Centralh. **23.** 13—14. 12. Jan.)

Versuche über die Verwertbarkeit heißer Wasserdämpfe zu Desinfektionszwecken, von Rob. Koch, Gaffky und Löffler. Bei den Versuchen über die Verwertbarkeit heißer Luft zu Desinfektionszwecken hatte sich herausgestellt, daß die zur Abtötung sämtlicher niederen Organismen erforderliche Temperatur eine so hohe sein muß, daß dadurch die zu desinfizierenden Gegenstände selbst Schaden leiden. Ferner war die zu einem sicheren Erfolge nötige Zeit eine relativ lange. Endlich aber erfolgt das Eindringen der Hitze durch selbst ganz dünne Schichten eines schlechten Wärmeleiters außerordentlich langsam. Ungleich wirksamer erweist sich aber kochendes Wasser. Hier genügt ein zwei Minuten langer Aufenthalt in demselben, um Milzbrandsporen zu töten. Es sollte daher untersucht werden, ob diese Wirkung sich nicht vielleicht für Desinfektionsstoffe verwerten ließ, vornehmlich aber, ob nicht heiße Wasserdämpfe dieselbe sporentötende Wirkung haben würden.

In erster Reihe wurden Versuche mit Wasserdämpfen, welche eine höhere Temperatur als 100° C. besaßen, angestellt, es diente hierzu ein Dampfkochtopf. Hierbei wurde nun beobachtet, daß die allgemein verbreitete Annahme, die Temperatur des Wassers eines im Dampfkochtopfe befindlichen Glaskolbens sei dieselbe wie die des umgebenden Dampfes, eine durchaus irrige ist. Das Thermometer des Topfes giebt nur die Temperatur des umgebenden Dampfes, nicht aber diejenige an, welche in den hineingebrachten, mit Flüssigkeit gefüllten Gefäßen herrscht. Ebenso verhalten sich angefeuchtete feste Körper, sie nehmen ebenfalls nur langsam die Temperatur des umgebenden Dampfes an.

Zu den eigentlichen Desinfektionsversuchen wurden Milzbrandsporen und sporenhaltige Gartenerde benutzt, welche nach erfolgter Einwirkung auf ihre Entwickelungsfähigkeit geprüft wurden. Hierbei wurde folgendes gefunden:

1. Eine 10 Minuten dauernde Einwirkung von Wasserdämpfen von 95° C. (einschließlich der Zeit, welche erforderlich war, um diese Temperatur zu erreichen) genügte, um Milzbrandsporen zu töten, während die Gartenerde unter diesen Umständen noch nicht sterilisiert war; 2. eine bis zu 105° C. gesteigerte und dann abgebrochene Erhitzung hatte noch keine ausreichende Wirkung gehabt; 3. eine 10 Minuten dauernde Einwirkung der Wasserdämpfe von 105° genügte (einschließlich der Zeit, welche erforderlich war, um diese Temperatur zu erreichen), um auch die Erde vollständig zu sterilisieren. Bei diesen Versuchen zeigte sich außerdem noch, daß eine ganz bestimmte Bacillenart, welche sich durch kurze dicke Gestalt und Mangel der Eigenbewegung auszeichnete, sich am widerstandsfähigsten erwies. Die Vermutung, daß heiße Wasserdämpfe eine viel energischere Wirkung auf die Keime von Mikroorganismen äußern als die trockene heiße Luft, wurde völlig bestätigt, auch die Voraussetzung, daß die Wasserdämpfe schneller und tiefer in poröse Gegenstände eindringen, erwies sich als richtig.

Die mit Wasserdämpfen in nicht dampfdicht geschlossenen Apparaten angestellten Versuche ergaben ebenfalls ein außerordentlich günstiges Resultat. Auch hier erwiesen sich die in der Gartenerde enthaltenen Bacillensporen zum Teil widerstandsfähiger als die Sporen der Milzbrandbacillen. Die Versuche berechtigen dazu, es als erwiesen anzusehen, daß Bacillensporen die Temperatur des siedenden Wassers nur wenige Minuten überstehen können. Die von anderer Seite erhaltenen, hiervon abweichenden Resultate sind auf ungleichmäßige Einwirkung der Temperatur von 100° C. auf die inneren Teile der Gefäße und der darin enthaltenen Flüssigkeit zurückzuführen. Die in derselben Weise im größeren Maßstabe angestellten Versuche, sowie die hinsichtlich des Durchdringens größerer Objekte angestellten ergaben ebenfalls eine sehr befriedigende Antwort.

Nach diesen Resultaten wird es sich für die Zukunft, wenn Hitze für die Desinfektion aus-

zunutzen ist, empfehlen, die jetzt übliche Form der Hitzedesinfektion, welche in der Erwärmung von Luft durch geschlossene Dampfleitungen besteht, zu verlassen und das Verfahren mit Wasserdampf allen anderen Methoden der Hitzedesinfektion vorzuziehen. (Mitt. d. Kaiserl. Gesundh.-Amtes; Ind.-Bl. **18.** 387—88. 10. Dez. 1881.)

Neuerungen in der Zuckerfabrikation. 1. Zählapparate für Diffusionsgefäße von **J.** und **G. Sebek**; nebst Bemerkungen von **K. V. Zenger.** 2. Zählapparat nach dem Systeme **Divis-Gross.** 3. Zählapparat nach **Machowsky, Oppel, G. Hodek,** sowie nach **Schäffer** und **Budenberg.** 4. Verdampfungsapparate von **G. Turek** und **J. Kettler** in Ratibor. 5. Substitutionsmethode zur Gewinnung von Zuckerkalk aus Melasse von **A. Graf Buonaccorsi di Pistoja** in Wien und **J. Drucker** in Brünn, nebst Beobachtungen von **K. Stammer.** 7. Zusammensetzung von Saccharat, Saccharatsaft und Füllmasse aus einer Fabrik, welche zweimal osmosierte, mit Salzsäure fast neutralisierte Melasse direkt auf Zucker verarbeitete, aber unzureichende Vorrichtungen zum Waschen des Rohsaccharates hatte; von **H. B. v. Adlerskron.** (Pol. J. **243.** 140—51. Ende Jan.)

Über die chemische Natur der ungeformten Fermente, von O. Loew. (Schluſs). Reiner als nach dem Zulkowsky'schen Verfahren, wenn auch nicht frei von Dextrin, erhielt ich die Diastase auf folgende Weise:

Ich lieſs Malzschrot mit etwas Wasser befeuchtet aufweichen, setzte dann vierzigprozentigen Alkohol zu und lieſs zwei Tage unter öfterem Umschütteln stehen, kolierte, filtrierte und fällte mit einem Gemenge von 2 Vol. absoluten Alkohols und 1 Vol. Äther. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen mit absolutem Alkohol über Schwefelsäure getrocknet, dann mit Wasser behandelt, filtriert, das Filtrat genau mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat vom Bleiessigniederschlage mit ein paar Blasen Schwefelwasserstoff entbleit, das äuſserst fein suspendierte Schwefelblei durch Zusatz von etwas Alkohol zu Flocken vereinigt, filtriert, das Filtrat mit Ätheralkohol gefällt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Die wässerige Lösung des so erhaltenen Präparates besaſs eine intensive diastatische Wirkung, gab Millons Reaktion in ausgezeichneter Weise, eine Rosafärbung mit Kali und Spur Kupfervitriol, mit Gerbsäure und Pikrinsäure Niederschläge, mit Ferrocyankalium und Essigsäure nur schwache Trübung und koagulierte nicht beim Kochen. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche entwickelte das Präparat den so charakteristischen Geruch verbrennender Albuminstoffe.

Es kann somit kein Zweifel vorliegen, daſs die diastatische Wirkung an einen Eiweiſskörper geknüpft ist, und zwar an einen Eiweiſskörper von dem Charakter des Peptons.

Daſs die Diastase ein Eiweiſskörper sei, wurde auch schon von Brown und Heron (Maly's Jahresber. 1880. 73) höchst wahrscheinlich gemacht. Sie filtrierten Diastaselösung unter Druck durch Thonzellen, erhielten ein Filtrat, das die diastatische Wirkung völlig eingebüſst hatte und schlossen, da hierbei wohl nur eiweiſsartige Substanzen zurückgehalten worden sein können, auf die Eiweiſsnatur jenes Fermentes.

Was das diastatische Ferment der Leber betrifft, so haben schon Seegen und Kratschmer mit Entschiedenheit die Eiweiſsnatur dieses Fermentes betont (Maly's Jahresber. 1877) und die Ansicht, es sei ein Zersetzungsprodukt der Eiweiſsstoffe, als unhaltbar erklärt. Sie zeigten auch, daſs das nach Wittich's Glycerinextraktionsmethode erhaltene Präparat eine Beimengung von über 50 p. c. Glykogen enthalte.

Von besonderem Interesse schien mir die Reindarstellung und Analyse der Pankreasfermente, da gerade hier sich lebhafte Widersprüche seitens physiologischer und chemischer Auffassung bemerkbar machten. Ich substituierte bei meinen Versuchen die Extraktion mit Glycerin durch Behandlung mit verdünntem Alkohol und wandte zur Reinigung des Rohproduktes die von Würtz bei seinem Papaïn mit vielem Erfolge benutzte Fällung mit Bleiessig an. Die von Kühne befolgte Extraktion mit Wasser oder von Erlenmeyer vorgeschlagene mit salicylsäurehaltigem Wasser muſste ich wegen der Wirkung des in Wasser gelösten Fermentes auf die albuminöse Drüsensubstanz und Anhäufung löslicher Stoffe vermeiden. Aus demselben Grunde muſs ein länger als zwei Tage währendes Liegen (bei 14—16°) oder eine vorherige Behandlung der Drüsensubstanz mit verdünnter Essigsäure — etwa mit der Absicht, die Fermentausbeute zu erhöhen — vermieden werden; denn je mehr indifferente Körper von albuminöser Natur im Verhältnisse zum eigentlichen Fermente vorhanden sind, desto leichter verschwindet das letztere während der Operationen in den Niederschlägen.

Ich verfuhr folgendermaſsen: 1000 g fein gehackter Pankreasdrüse wurden zwei Tage bei 14° sich selbst überlassen, dann mit dem anderthalbfachen Gewichte vierzigprozentigen Alkohols zwei Tage unter öfterem Durchschütteln in Berührung gelassen, die dickliche Mischung durch ein Haarsieb gerieben und die trübe Flüssigkeit koliert. Wegen allzu schwierigen Filtrierens wird nun direkt mit einem Gemenge von 2 Vol. absoluten Alkohols und 1 Vol. Äther ausgefällt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol gewaschen, zwischen Flieſspapier gut abgepreſst, wieder

in Wasser gelöst und die Lösung jetzt filtriert, wieder mit Ätheralkohol gefällt und dieses Rohferment über Schwefelsäure getrocknet. Man löst nun wieder in Wasser, filtriert, wenn nötig, und fällt mit verdünntem Bleiessig möglichst genau aus*, entbleit das Filtrat und fällt schliefslich das Filtrat vom Schwefelblei wieder mit Ätheralkohol und trocknet den Niederschlag nach dem Waschen mit absolutem Alkohol über Schwefelsäure. Die Ausbeute an reinem Fermente beträgt nahe 0,2 p. c. der angewandten Drüsensubstanz.

Offenbar bietet diese Methode mehrere Vorteile vor der von KÜHNE eingeschlagenen dar; denn das lästige langsame Abdampfen bei 40°, wobei stets Bakterien auftreten und infolge dessen auf Wiederentfernung des durch diese gebildeten Leucins und Tyrosins Bedacht genommen werden mufs, wird hier völlig umgangen.

Das nach meiner Methode erhaltene Ferment stellt ein schneeweifses Pulver dar, welches sich sehr leicht in Wasser zu einer ganz schwach sauer reagierenden Flüssigkeit löst, welche beim Schütteln stark schäumt. Es verdaut äufserst energisch gequollenes Fibrin**, besonders nach Zusatz einer geringen Menge kohlensauren Natrons, hat bedeutende diastatische, aber keine fettspaltenden Eigenschaften, ist also ein Gemenge von zwei Fermenten.

In chemischer Beziehung entsprach der Charakter genau dem der Eiweifsstoffe, schon der Geruch beim Erhitzen und das Verhalten gegen MILLONS Reagens, sowie die Rosafärbung mit Kupfervitriol und Kali liefsen darüber keinen Zweifel. Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Gerbsäure, Platinchlorid, Silbernitrat gaben Niederschläge, und nach Erwärmen mit Kalilösung und Ansäuern konnte Schwefelwasserstoff durch Bleipapier leicht nachgewiesen werden. Es koaguliert nicht beim Erhitzen (s. weiter unten), giebt mit Ferrocyankalium und Essigsäure schwache Trübung oder bleibt klar und wird nicht durch Bleiessig gefällt. Quecksilberchlorid giebt Trübung, Niederschlag beim Erwärmen. Salpetersäure giebt intensiv gelbe Färbung beim Erwärmen und nur bei nicht völliger Reinheit auch gelbe Flocken.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten: 52,75 C, 7,51 H, 16,55 N und 23,19 O + S. Diese Zahlen lassen keinen Zweifel mehr, dafs auch die Pankreasfermente zu den Eiweifsstoffen gehören; das Verhalten aber deutet zugleich auf die peptonartige Natur dieser Fermente.

Nach KÜHNE zerfällt das Trypsin beim Aufkochen in 20 p. c. koaguliertes Eiweifs und 80 p. c. Pepton. Es handelt sich hier aber gewifs nicht um eine Spaltung, sondern nur um eine Abscheidung noch vorhanden gewesenen Eiweifses, während die aktiven Eigenschaften bei seinem Präparate ebenfalls nur an den peptonartigen Körper gebunden gewesen sein dürften. Auch bei meinem Präparate beobachtete ich — trotz der vorausgehenden Fällung mit Bleiessig — in der Regel geringe Beimengungen eines koagulablen Eiweifskörpers, doch war die Menge höchst variabel bald nur Spuren, bald bis über 20 p. c.*** steigend. Dieser Körper koagulierte bei 63°, und wurde er dann rasch abfiltriert, so hatte das Filtrat noch die vollen peptischen Eigenschaften des unveränderten Fermentes. Einmal kam es vor, dafs der noch beigemengte Eiweifskörper erst bei 68° koagulierte; in diesem Falle war die Trennung schwerer, denn die Tötungstemperatur des Fermentes (69—70°) lag dieser Temperatur allzu nahe, so dafs im Filtrate nur noch Spuren von Fermentwirkung wahrgenommen werden konnten. Überhaupt beobachtete ich bei den vielen von mir angestellten Versuchen öfters Abweichungen, die vielleicht auf den jeweiligen Verdauungszustand des geschlachteten Tieres zurückzuführen sind.

Vergleichen wir nun dieses Pankreaspräparat mit der Malzdiastase und dem Papaïn von WÜRTZ, so ergiebt sich bei Übereinstimmung mit den wichtigsten Reaktionen des Eiweifses zu-

---

* Dieser Bleiessigniederschlag enthält hauptsächlich Eiweifs, reifst indessen auch einen Teil des Fermentes mit nieder.

** 0,2 g dieses Fermentes in 10 ccm Wasser gelöst und mit Spur Soda versetzt, lösten bei 35° kleine Mengen gequollenes Fibrin so rasch, wie Wasser Kochsalz, in ein paar Sekunden verschwand das Fibrin. In etwa 30 Minuten waren 15 g feuchtes Fibrin vollständig gelöst und zum gröfsten Teile peptonisiert. Als nun 2 ccm von dieser Flüssigkeit mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit Spur Soda versetzt wurden, so löste auch diese Mischung 3 g gequollenes Fibrin in kürzester Frist, und selbst als von dieser Flüssigkeit wieder 2 ccm mit 20 ccm Wasser verdünnt wurden, erfolgte noch — wenn auch jetzt wesentlich langsamer — Lösung von gequollenem Fibrin, obgleich die Menge des hier vorhandenen Fermentes nur 0,004 g (0,02 p. c.) betrug. Bemerkt sei noch, dafs selbst eine Blausäure von 25 p. c. Gehalt das Ferment nach 12 Stunden seiner peptischen Wirkung nicht beraubt, wohl aber wird dabei die amylolytische Wirkung aufgehoben.

*** Wurde die Drüse direkt nach der Tötung des Tieres zerkleinert und mit vierzigprozentigem Alkohol behandelt, so wurde einmal ein ganz unwirksames Präparat erhalten, das bei 63° koagulierte und kaum Spuren eines peptonartigen Körpers enthielt. Sollte hier das von HEIDENHAIN vermutete Zymogen vorgelegen haben?

gleich durch die Nichtkoagulierbarkeit ein wesentliches Merkmal der Peptone*. Die „getöteten" Fermente sind in der That von den letzteren durch nichts mehr zu unterscheiden, und es liegt der Schlufs nahe, dafs hier verschiedene aktive Modifikationen der Peptone vorliegen, welche beim Kochen ihrer Lösung in die gewöhnlichen Peptone übergehen. Während das Papain an Propepton erinnert, ähnelt die Malzdiastase in ihren Reaktionen mehr dem eigentlichen oder C-Pepton MEISSNER'S.

Die albuminoide Natur dieser Fermente läfst auch in bezug auf ihre innere Bewegung, ihre Kraftäufserungen, eine Beziehung zur lebendigen Bewegung im Protoplasma vermuten, es ist als hafte ihnen noch ein Rest von derselben Kraft an, die in der komplizierten Organisation des lebenden Protoplasmas thätig ist**. Ihr inniges stetes Zusammenvorkommen mit dem lebenden Protoplasma ist ja bekannt. Bei der einfachsten Amöbe (KRUKENBERG), den Mycetozoen (J. REINKE und H. RODEWALD), dem keimenden Samen und den Geweben der höchsten Tiere sind die ungeformten Fermente die steten Begleiter der Lebensprozesse.

Die Parallelen, die sich zwischen dem lebenden Protoplasma und den ungeformten Fermenten ergeben, sind in der That zahlreich; beide werden durch Kochen, Alkalien oder Säuren „getötet". Wenn das Protoplasma in vieler Beziehung sensibler ist, z. B. durch Äther getödtet wird, die ungeformten Fermente aber nicht, so ist das bei der viel bedeutenderen inneren Bewegung, der viel gröfseren Labilität des ersteren wohl begreiflich. Ein anderer interessanter Umstand ist der, dafs häufig beim Absterben von Protoplasma ungeformte Fermente in auffallender Menge auftreten.

Nach SCHIFF tritt nach dem Tode vermehrte Pepsinbildung, nach HEIDENHAIN und PODOLINSKY vermehrte Fermentbildung in der Pankreasdrüse ein. Ferner läfst sich nach dem Töten von Algen, z. B. durch CO_2 oder Ätherdunst oder 0,1 prozentige Zitronensäure, nachher starke Zuckerbildung in den Zellen beobachten***.

Für die merkwürdige Fähigkeit des Protoplasmas, eine Reihe ganz verschiedener Funktionen auszuüben, finden wir etwas Ähnliches bei den ungeformten Fermenten; die einen wirken auf Eiweifsstoffe, die anderen auf verschiedene Kohlehydrate, eines wirkt spaltend auf Harnstoff, ein anderes auf Amygdalin, ein anderes auf myronsaures Kali, ein weiteres auf Fett, und eines hat die ausschliefsliche Eigenschaft, Caseïn zur Koagulation zu bringen. Die interessantesten Unterschiede finden wir aber bei den Wirkungen auf die Kohlehydrate. Das Invertin der Sprofshefe kann wohl Rohrzucker invertieren, ist aber unwirksam auf Inulin (KILIANI), auf Stärke und Gummi (DONATH) und Maltose (KJEHLDAL).

Die Malzdiastase wirkt auf Stärke, aber nicht auf Rohrzucker. Pankreas wandelt leicht Stärke in Maltose und Dextrin um, diese aber nur schwierig in Dextrose und ist unwirksam auf Inulin und Rohrzucker. Das Sekret der PAYER'schen Drüsen wandelt dagegen leicht Dextrin und Maltose in Dextrose um, während es unwirksam auf Stärke ist (BROWN und HERON). Ja, es giebt ungeformte Fermente, welche mit Leichtigkeit Cellulose auflösen und dabei unfähig sind, auf das mit den gewöhnlichen chemischen Agenzien viel leichter angreifbare Stärkemehl zu wirken, wie die ausgezeichneten Untersuchungen R. HARTIG'S über die Erkrankungen der Bäume durch Pilze ergeben†.

Das Cellulose lösende Ferment der eindringenden Pilze wird von den Spitzen der Pilzfäden so stark abgeschieden, dafs die Wirkung sich auf Entfernungen erstreckt, die fünfzigmal den Durchmesser der Fäden betragen. Rasch werden dann auch die Zellwände des Pilzes selbst aufgelöst, sobald das Protoplasma der letzteren nicht mehr thätig ist. Eine rapide Lösung der Cellulose der Baumstämme findet besonders beim gleichzeitigen Eindringen der beiden sehr schädlichen Pilze: Polyporus dryadeus und Polyporus igniarius statt, wobei das Stärkemehl im durchfressenen Gewebe vollständig intakt liegen bleibt. Cellulose lösende Fermente scheinen übrigens auch bei den höheren Pflanzen und sogar im Darme von Pflanzenfressern vorzukommen.

Bei einem Blicke auf alle die so verschiedenen fermentativen Wirkungen hat die Annahme, dafs sie alle durch verschiedene Modifikationen von Eiweifs oder Pepton ausgeführt werden, anfangs etwas Unbefriedigendes, und doch zwingt uns die Logik, angesichts der ebenfalls so ver-

---

* Ich hege keinen Zweifel, dafs Emulsin, Myrosin, Invertin und Pepsin sich ebenfalls als Eiweifsstoffe erweisen werden. Mein beim Pankreatin eingeschlagenes Verfahren liefs sich leider für die Pepsin- und Invertindarstellung nicht anwenden.

** Von diesem Standpunkte aus ist die Einteilung der Fermente im allgemeinen in geformte und ungeformte durchaus nicht so verwerflich, wie manche behaupten. Nur ein spezifisch morphologischer Standpunkt kann sich mit einer solchen Klassifikation nicht befreunden.

*** Über diese Zuckerbildung, deren Grundursache noch nicht endgültig entschieden ist, siehe PFLÜGER'S Arch. **26**. 56, und die Schrift: LOEW und BOKORNY: „Die chemische Ursache des Lebens", München.

† R. HARTIG, „Die Zersetzungserscheinungen des Holzes der Nadelbäume und der Eiche". Berlin 1878.

schiedenen Protoplasmafunktionen, auch hier die Möglichkeit zuzugestehen. Wir dürfen uns nur vorstellen, daſs die in heftiger Atombewegung befindlichen Gruppen an verschiedenen Orten im Eiweiſsmolekül sitzen, es kann dann durch den Übergang in inaktives Eiweiſs, resp. Pepton aus den verschiedenen Fermenten ebenso gut ein und derselbe Körper restieren, wie aus den drei verschiedenen Chlorbenzoesäuren durch Reduktion ein und dieselbe Benzoesäure hervorgeht. Meiner Vermutung nach bilden sich die ungeformten Fermente durch Depolymerisierung aus dem Protoplasmaeiweiſs unter solchen Verhältnissen, daſs hierbei mehrere Aldehydgruppen, welche bei dieser Depolymerisierung zum Vorscheine kommen, erhalten bleiben und nicht sofortige Verschiebung erleiden. Nach der früher von mir entwickelten Eiweiſsbildungshypothese * enthält das aktive Albumin des lebendigen Protoplasmas zwölf Aldehydgruppen im Molekül, wenn die einfachst mögliche Formel zu Grunde gelegt wird; bei den ungeformten Fermenten aber, bei denen wir sowohl Selbstoxydation als Selbstzersetzung vermissen, dürften nur einige wenige, vielleicht zwei bis drei jener Gruppen noch erhalten sein. Durch die relative Stellung dieser können dann verschiedene Bewegungszustände erzeugt werden, welche bei verschiedenen Körpern spezifische Wirkung äuſsern können. Die Tötung der Fermente würde auf demselben Prinzip beruhen, wie die Tötung des Protoplasmas, nämlich auf der Verschiebung der Aldehyd- mit den Amidgruppen.

Es fragt sich nun, lassen sich Aldehydgruppen in den ungeformten Fermenten nachweisen? Auf dem gewöhnlichen Wege mit alkalischer Silberlösung allerdings nicht, denn sehr verdünnte Lösung wirkt nicht und konzentriertere zerstört rasch die fermentative Eigenschaft **. Doch läſst sich eine Wirkung auf Silberoxyd kaum verkennen, wenn man folgenden Versuch macht:

Gut ausgewaschenes, frisch gefälltes Silberoxyd wird in konzentrierter Fermentlösung (Pankreasferment), sowohl gekochter, als ungekochter, verteilt und die Mischung ohne jeden Alkalizusatz bei 40° mehrere Stunden digeriert, sodann zu beiden Flüssigkeiten überschüssiges Ammoniak gesetzt. Man bemerkt nun bei der ungekochten Fermentlösung eine tiefe Schwärzung, bei der gekochten aber nur eine schwache Bräunung. Damit jedoch diese Erscheinung mit Sicherheit auf jene aktiven Gruppen zurückgeführt werden kann, wären noch Versuche mit anderen Fermenten in reinem, von Kohlehydraten ganz freiem Zustande nötig.

Es sind bereits verschiedene Hypothesen über den Urgrund der fermentativen Wirkung ausgesprochen worden, so z. B. von Hüfner und Würtz; doch glaube ich, daſs die hier entwickelte wohl am meisten Wahrscheinlichkeit beanspruchen darf. Unter den neutralen Verbindungen der organischen Chemie, welche auf andere Körper einen hydratisierenden Einfluſs äuſsern, ohne sich selbst zu verändern, ragen vor allem die Aldehyde hervor.

So wird z. B. Cyan in Berührung mit Äthylaldehyd zu Oxamid, ein Prozeſs, der in gewissem Grade an fermentative Wirkungen erinnert. Dieser Vorgang darf ohne Zweifel in unserem Falle mit viel mehr Recht in Vergleich gezogen werden als die „katalytische Wirkung" der Schwefelsäure.

Das Resultat meiner Untersuchungen ist im wesentlichen:

1. In keinem einzigen Falle ist die Behauptung bewiesen worden, daſs die ungeformten Fermente keine Eiweiſskörper seien.
2. Das peptische und amylolytische Ferment des Pankreas, sowie die Malzdiastase sind Eiweiſskörper vom Charakter des Peptons und stimmen in dieser Beziehung mit dem Papaïn von Würtz überein.

(Pflüg. Arch. **27.** 203—14. München; als Sep.-Abdr. vom Vf. eingesandt.)

Roheisenproduktion Englands und Deutschlands. Aus einem Reiseberichte von E. Weinlig über das Eisenhüttenwesen Englands und Schottlands in der Ztschrft. des Vereins deutsch. Ing. 1882. Nr. 2 ist zu entnehmen, daſs an der ganzen Roheisenproduktion der Erde beteiligt ist England mit 47 p. c., Deutschland einschlieſslich Luxemburgs mit nur 13 p. c. England verbraucht auf den Kopf der Bevölkerung etwa fünfmal mehr Eisen als Deutschland, die Produktion englischer Eisenerze ist die vierfache derjenigen in Deutschland; die englische Kohlenproduktion beträgt etwa 63 p. c. von der der ganzen Welt. Wenn das kapitalarme Deutschland mit seinen ungünstigen Transportverhältnissen und den weiten Entfernungen zwischen den Produktionsstätten von Kohle und Eisenstein es dennoch ermöglicht, mit dem in industrieller Beziehung gewaltigen und von der Natur in jeder Beziehung begünstigten England auf dem Weltmarkte zu konkurrieren, so dürfen wir gewiſs stolz darauf sein. Beneidenswert sind die Werke

---

* Pflüger's Archiv **22.** Ausführlicheres über die Eiweiſskonstitution in der oben zitierten Schrift von Loew und Bokorny.

** Die Schwärzung, welche man bei längerer Digestion in diesem Falle erhält, beruht lediglich auf der Bildung von Schwefelsilber, da das Alkali den Schwefel der Eiweiſskörper zum Teil abspaltet.

des Cleveländer Bezirkes mit ihren 116 im Betriebe befindlichen Hohöfen. In unmittelbarer Nähe unerschöpfliche Eisensteinlager, desgleichen die besten Cokeskohlen, sowie Kalksteine hart am Teesflusse belegen, welcher für die größten Seeschiffe fahrbar ist. (B.- u. H.-Ztg. **41.** 139 bis 140. 7. April.)

Über ein neues Weißmetall von Mewburn. [E. P.]. Ferromangan von passender Zusammensetzung wird in bestimmten Gewichtsteilen mit Kupfer gemischt, im Flammofen eingeschmolzen und zu Blöckchen ausgegossen. Zur Erzeugung von walzbarem Weißmetall in Blechform wird obige Legierung mit passenden Mengen von Zink und Kupfer zusammengeschmolzen. Um aber eine schmiedbare Bronze zu erzeugen, setzt man Manganoxydul und Eisenoxydul und hinreichend Kohlenpulver, um diese beiden Oxyde zu reduzieren, zu einem geeigneten Quantum Kupfer. Nach dem Zusammenschmelzen ist das Produkt der Aluminiumbronze ähnlich. (Metallarbeiter; Ind.-Bl. **13.** 101.)

Bleichen der Seide, von PALANGIÉ und BÉDU. Die nach bekannten Methoden entschälte Seide wird in eine mehr oder weniger konzentrierte Bromlösung getaucht, je nachdem der Farbstoff stärker oder schwächer ist. Die Dauer des Eintauchens beträgt 30 Minuten. Nachdem die Seide abgetropft ist, bringt man sie in ein zweites Bad, das aus irgend einer verdünnten Säure besteht. Nach Verlauf von ungefähr $^1/_2$ Stunde nimmt man die Waare heraus und läßt sie abermals abtropfen. Häufig sind zwei oder mehrere Brombäder mit ebenso viel darauf folgenden Säurebädern nötig. Wein- und Citronensäure liefern die besten Resultate; sie können übrigens auch durch alkalische Lösungen ersetzt werden, wozu sich kohlensaures Natron am besten eignet. Schwefligsaure und saure schwefligsaure Salze, sowie schweflige Säure sind gleichfalls für das zweite Bad geeignet. (C.-Bl. für die Textilind. 1882. 152; Ind.-Bl. **19.** 118. 15. April.)

Inhalt: Baumann, E., Nachw. und Darst. von Phenolen und Oxysäuren aus Harn 403. — Beilstein, F., Petersburger Rhabarber. — Bernthsen, A., Volumetr. Stickstoffbest. 409. — Blake, J., Beziehungen zwischen dem Isomorphismus, den Atomgewichten u. der Giftigkeit verschied. Metallsalze 403. — Böhmer, Kaliumpermanganat und Chromsäure als Absorptionsmittel für Stickoxyd 409. — Bourgeois, L., Künstl. Darst. von Witherit, Strontianit und Kalkspat 405. — Brandl, J., Mineralien d. Kryolithgruppe 406. — Brunner, L., Darst. des Wetzlarer Doppelsuperphosphates 402. — Casthelaz, J., Jodtinktur 403. — Chittenden, R. H., und S. W. Lambert, Arsenhalt. Wismutsubnitrat 403. — Cossa, A., Hieratit 405. — Demel, W., Schwer verbrennliche Körper 409. — Dieulafait, Borsäure 407. — Dogiel, J., Chem. Theorie der Arsenwirkungen 405. — Drechsel, E., Gehirnstoffe (v. E. PARCUS) 402. — Flight, W., Einw. von Natriumhydrat und Carbonat auf Feldspat u. Wollastonit 406. — Fresenius, R., Darst. und Verwendung der Molybdänsäurelösung 408; Bestimmung des Kali als Kaliumplatinchlorid 410. — Gasparin, de, Anwendung der Superphosphate auf den Kalkböden des südöstlichen Frankreichs 402. — Gautier, A., Unlösl. Modifikation des Pepsins 404. — Grupe, A., A. v. Ollech und B. Tollens, Anwendung der Citronensäurelösung in der Phosphatanalyse 410. — Guyard, A., Bestimm. der Salpetersäure und salpetrigen Säure als Ammoniak 409. — Hammarsten, O., Metalbumin und Paralbumin 402. — Heiden, E., Grindigwerden der Kartoffeln 402. — Hempel, W., Löslichkeit der Gase in vulkanisiertem Gummi 408; Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln 409. — Hermann, L., Über Milch 403. — Iles, M. W., Neues Manganmineral 406. — Iwan, A., Bauxit 406. — Jorissen, A., Reagens auf salpetrige Säure 409. — Kayser, R., Mineralwasser von Adelholzen 408. — Knecht, E., Fluoresceïnreaktion 408. — Knublauch, O., Darst. der Normalsäure 409. — Koch, R., Gaffky und Löffler, Heiße Wasserdämpfe als Desinfektionsmittel 411. — Kokscharoff, de, und Des Cloizeaux, Vauquelinit und Laxmannit 405. — Leo, H., Bildung von freiem Stickstoff im tier. Organismus 405. — Levy, A. M., Natur der Sphäroliden 407. — Lloyd, F. J., Best. der zurückgegangenen Phosphorsäure 410.— Loew, O., Chem. Natur der ungeformten Fermente 412. — v. Mering, Reduktionsprozesse im Tierkörper 403. — Mohr, C., Phosphorsäurebest. 410. — Müller, A., Selbstreinigung und Nitrifikation von Schmutzwässern 403; Pulverisieren von Papierfiltern 408; Kautschukwischer zum Reinigen von Gläsern 409. — Neues Weißmetall v. Mewburn 416. — Nobbe, T., Gemenge von Unkrautsamen als Futtermittel 402. — Oberlin u. Schlagdenhauffen, Mineralquelle von Schinznach 407. — Palangié und Bédu, Bleichen der Seide 416. — Pattinson, J., Best. des Arsens im Kupfer 410. — Perrey, A., Ursprung der zuckerartigen Substanz in den Pflanzen 401. — Reyer, E., Geologie des Eisens 407. — Ricciardi, L., Analyse von vulkanischer Asche des Ätna 407. — Richter, M., Titrimetrische Best. u. Verw. des Kaliumdichromates 408; Alkalinität des einfach chromsauren Kali und den eigentl. Farbstoff des Lackmus 408. — Ross, W. A., Anwend. der Borsäure beim Lötrohrprobieren 408. — Salvioli, G., Gerinnbare Eiweißstoffe im Blutserum und in der Lymphe des Hundes 402. — Schipiloff, Cather., Entstehungsweise der Muskelstarre 403. — Schulten, A. de, Künstl. Darst. des kryst. wasserhalt. Silicates 405. — Schulze, A., Ausdehnung der wichtigsten Titrierflüssigkeiten durch die Wärme 409. — Smith, J. L., Best. des Phosphors im Eisen 409. — Stolba, Fr., Mineralwasser des Pilsner bürgerl. Brauhauses 407. — Tappeiner, W., Celluloseverdauung 403. — Thresh, J. C., Mineralwasser der Buxtonquelle 408. — Unverbrennlichmachen von Geweben u. dgl. 411. — Weinlig, E., Roheisenproduktion Englands und Deutschlands 415. — Zuckerfabrikation 412.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 5. Juli 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

7. Analytische Chemie.

Clifford Richardson, *Trennung und Bestimmung von Kali und Natron auf indirektem Wege in Pflanzenaschen, Düngemitteln und ähnlichen Substanzen.* Vf. fand, als er die indirekte Methode, nach welcher man erst die gemischten Chloride und darin das Chlor bestimmt, auf Pflanzenaschen anwendete, Differenzen, welche auf eine nicht völlige Reinheit der Alkalichloride zurückzuführen waren. Die Verunreinigungen bestehen meistens in Magnesia und Phosphorsäure. Er verfährt folgendermaſsen: Die Asche wird in Salpetersäure gelöst und mehrmals damit eingedampft, bis man sicher sein kann, daſs alle Chloride in Nitrate umgewandelt sind. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, setzt einige Gramm Oxalsäure hinzu und verdampft ein- oder zweimal im Wasserbade. Auf diese Weise werden die Nitrate in Oxalate und diese nachher durch gelindes Glühen in Carbonate umgewandelt. Man hat demnach nur Phosphate, Sulfate und Carbonate. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und durch ein möglichst kleines Filter filtriert, wodurch Calciumphosphat, -sulfat und -carbonat, sowie die entsprechenden Salze der Magnesia gröſstenteils beseitigt werden. Das Filtrat versetzt man mit einem geringen Überschusse von Bariumhydrat, kocht und filtriert, wonach man im Filtrate nur noch Alkalihydrate und überschüssiges Bariumhydrat hat. Um jede Spur von Magnesia sicher abzuscheiden, dampft man das Filtrat nochmals zur Trockne, wobei ein Teil der alkalischen Basen und des Baryts in Carbonate umgewandelt werden. Der Rückstand wird zu wiederholten Malen mit einer kleinen Menge Wasser (nicht mehr als 5 ccm auf einmal) behandelt und auf einem Filter von 7 cm Durchmesser filtriert. Zu dem Filtrat setzt man Ammoniumcarbonat, welches möglichst frei von empyreumatischen Substanzen sein muſs, hinzu, dampft zur Trockne, nimmt den Niederschlag wiederum mit Wasser auf, filtriert durch ein kleines Filter in eine gewogene Platinschale, versetzt mit reinster Salzsäure, dampft bei gelinder Wärme zur Trockne, wobei man in der Regel einen schwarz gefärbten Niederschlag erhält. Man muſs in diesem Falle nochmals filtrieren, abermals eindampfen und endlich den auf 130° erhitzten Rückstand in der Platinschale wägen. Auf diese Weise erhält man die Chloride völlig rein. Vf. hat bereits seit drei Jahren alle Alkalibestimmungen nach dieser Art ausgeführt und ist von den erhaltenen Resultaten sehr befriedigt. (Amer. Chem. J. **3**. 422—24. Febr.)

Fr. Stolba, *Rascher Nachweis von Magnesia in Kalksteinen und Wässern.* Der fein gepulverte Kalkstein (mindestens 1 g) wird mit der etwa zwanzigfachen Menge Wasser erhitzt und tropfenweise Salzsäure zugesetzt, bis etwa $^3/_4$ gelöst sind. Die siedende Lösung muſs schwach alkalisch reagieren. Werden ihr nur einige Tropfen gesättigter Lösung von Kaliumdichromat (behufs Oxydation etwa anwesenden Eisens und Mangans) zugesetzt, die Lösung alsdann filtriert und zu gleichen Teilen mit gesättigtem Kalkwasser gemischt, so setzt sie bei Gegenwart von Magnesia beim Stehenlassen in einem zugepfropften Gefäſse Flocken von Magnesia ab, die sich durch Spezialreaktionen als solche konstatieren lassen. Beim Prüfen von Wässern werden je nach dem Härtegrade 100 ccm bis $^1/_2$ l mit Karmintinktur versetzt, dann vorsichtig mit verdünntem HCl neutralisiert.

Die Flüssigkeit wird auf 10 bis 20 ccm verdunstet, event. filtriert und mit dem gleichen Volum Kalkwasser versetzt: Magnesia fällt in Flocken heraus, die nun vom Karmin gefärbt erscheinen. (Listy chem. **6.** 106—7. Jan. Prag, Techn. Laborat. d. böhm. Technik.)

A. Millot, *Elektrolytische Bestimmung des Zinks in Mineralien.* Dieses vom Vf. bereits früher angedeutete Verfahren (**30.** 104) kommt in folgender Weise zur Ausführung. Man löst 2,5 g des Minerales in 50 ccm Salzsäure, fügt beim Sieden etwas Kaliumchlorat hinzu, um das Eisen zu fällen, und wenn viel Kieselsäure vorhanden ist, so dampft man mit etwas Salzsäure zur Trockne. Die Flüssigkeit wird dann mit 100 ccm Ammoniak und 5 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt, um das Blei und den Kalk zu fällen. Man verdünnt hierauf auf $^1/_2$ l, filtriert und nimmt 100 ccm des Filtrates, entsprechend $^1/_2$ g des Minerales und 0,2—0,3 g Zink enthaltend, heraus, setzt 1 g reines Cyankalium zu und bringt die Lösung in die Zersetzungszelle. Als positiven Pol wendet man einen Cylinder von Platinblech und als negativen Pol einen Conus von Platinblech an, welchen man in jenen hineinstellt. Die Entfernung beider darf nur einige Millimeter betragen. Man leitet hierauf einen Strom von zwei frisch gefüllten Bunsen'schen Elementen hindurch. Enthält die Flüssigkeit 0,25 g Zink, so scheiden sich in der ersten Stunde 0,15 g, in der zweiten 0,075 g ab. Die letzten Anteile sind schwieriger zu fällen, und die Abscheidung ist erst nach 9—10 Stunden vollständig. Das niedergeschlagene Metall ist sehr fest anhaftend. Man wäscht es mit Alkohol, dann mit Wasser und trocknet den Conus. Nach dem Wägen löst man das Zink mit Schwefelsäure vom Conus ab und wäscht letzteren nach dem Reinigen und Trocknen abermals. Enthält das Mineral Kupfer, so wird dieses mit dem Zink zugleich gefällt. Man löst dann das Metall in Salpetersäure und fällt das Kupfer durch Elektrolyse als saure Lösung. Kadmium wird ebenfalls mit dem Zink zugleich gefällt. Man mufs es durch Schwefelwasserstoff abscheiden.

Bei dieser Elektrolyse aus alkalischer Lösung wird etwas Platin am positiven Pol gelöst und am negativen in Form eines schwarzen Überzuges abgeschieden. Dieser Übelstand, welcher von der Gegenwart von Chlorammonium herrührt, wird vermieden, wenn man der zu elektrolysierenden Flüssigkeit 5 ccm einer Lösung von gesättigtem Ammoniumacetat zusetzt. Letztere wird durch den Strom zersetzt, und es scheidet sich kein freies Chlor ab. (Bull. Par. **37.** 339—40. 5. April. Paris, Soc. Chim.)

J. T. Dunn, *Beiträge zur Geschichte der Oxyde des Mangans.* (Chem. N. **45.** 137 bis 139. 31. März. [23. Febr.] Newcastle-upon-Tyne, Chem. Soc.)

Baubigny, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelsalze und die Salze der Eisengruppe.* Nach Berzelius bildet sich Schwefelnickel, wenn man einen Strom Schwefelwasserstoff in die neutrale Lösung eines Nickelsalzes leitet, doch hört die Fällung auf, wenn die Flüssigkeit sauer geworden ist. Ist aber das Salz ein Acetat, so wird alles Nickel ausgefällt. Fast mit denselben Ausdrücken beschreibt Berzelius auch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Kobalt und Zink, wobei er hinzufügt, dafs aus einer verdünnten Lösung von Kobaltacetat der gröfste Teil des Metalles gefällt wird. Was das Zinkacetat betrifft, so ist, da es in essigsaurer Lösung vollständig zersetzt wird, die Fällung des Metalles immer vollständig.

Im Jahre 1853 hat H. Sainte-Claire-Deville gefunden, dafs eine Flüssigkeit, welche etwas freie Essigsäure nebst Kobalt, Nickel und Eisen im Zustande von Acetat enthält, nach längerer Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas alles Kobalt, alles Nickel und einen Teil des Eisens als Sulfid abscheidet. Trotzdem begegnet man häufig der Angabe, dafs Nickel, Kobalt und Eisen in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wird, und hierauf wurde auch eine der Methoden zur Trennung des Zinks von Eisen, Nickel und Kobalt begründet. Allein diese Trennung ist trotz der Untersuchungen von Smith selbst in sehr saurer Lösung sehr unvollkommen, wie Delffs im J. 1860 gezeigt hat.

Der Vf. hat eine Reihe neuerer Versuche über diesen Gegenstand angestellt und teilt die Einzelheiten derselben mit. Es sei hiermit auf das Original hingewiesen. (C. r. **94.** 961—63. [3.*] April, 1183—86. [24.*] April und 1251—53. [1.*] Mai.)

A. Jorissen, *Verfahren zur Abscheidung kleiner Mengen Nickel bei Anwesenheit von Kobalt.* Die Methode gründet sich darauf, dafs Nickeloxydhydrat aufserordentlich viel leichter durch Cyankalium reduziert wird als Kobalthydrat. Man fällt die beiden Oxydhydrate durch aufeinander folgende Anwendung von Natronlauge und von einer genügenden Menge Brom. Dann setzt man 1—2 ccm Cyankaliumlösung zu und schüttelt stark in der Kälte, filtriert und dampft das Filtrat durch Zusatz von Königswasser zur Trockne. Nimmt man den Abdampfungsrückstand mit Wasser auf, so erhält man eine Lösung von Nickelchlorür, welche die verschiedenen, für Nickel charakteristischen Reaktionen sehr schön liefert. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 208—10. April.)

Lecoq de Boisbaudran, *Abscheidung des Galliums.* Mitunter ist man genötigt, das

Galliumoxyd von gewissen anderen Oxyden durch Barium- oder Calciumcarbonat in der Kälte zu trennen. Mit ersterem Reagens findet Fällung wahrnehmbarer Mengen von Zinkoxyd statt, doch läßt sich der Baryt wenigstens leicht durch Schwefelsäure wieder beseitigen. Was das Calciumcarbonat anbelangt, so fällt es etwas weniger Zinkoxyd, aber die Beseitigung des Calciums erfordert Operationen, welche das Verfahren komplizieren oder etwas weniger empfindlich machen. Es können nun die Carbonate der alkalischen Erden vorteilhaft durch Kupferoxydhydrat ersetzt werden, welches das Galliumoxyd, Ga_2O_3, noch vollständiger fällt und kein Zinkoxyd mit niederreißt. Es ist nur nötig, daß die Flüssigkeit sehr sauer sei. Auch Kupferoxydulhydrat eignet sich zu dem gleichen Zwecke. (C. r. **94.** 1154—55. [24.*] April.)

In einer zweiten Mitteilung bespricht Vf. die Reaktionen und die quantitative Bestimmung des Galliums. (C. r. **94.** 1227—29. [1.*] Mai.)

Jean Krutwig, *Nachweis von Spuren Silber im Bleiglanze auf nassem Wege.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 307—8. 27. [13.] Febr.)

Stone, *Flußmittel für das Probieren basischer Silbererze.* 9 Teile Soda, 3 Tle. Boraxglas, 1 Tl. Weinstein. Zu $^1/_8$ des Erzes giebt man $^7/_8$ des Flusses und fügt bei einem Schwefelgehalte zwei oder drei eiserne Nägel zu. (B.- u. H.-Ztg. **41.** 140. 7. April.)

A. Haswell, *Volumetrische Bestimmung des Quecksilbers mit Kaliumpermanganat.* (Rep. anal. Chem. **2.** 84—87. Mitte März.)

R. Fresenius, Über die *Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Elemente.* (Ztschr. anal. Chem. **21.** 229—34. April. Wiesbaden.)

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel II. und III.

Ueber einen neuen Filtrierapparat, von P. Casamajor. Fig. 1 bis 3 Taf. II. Der Apparat beruht auf dem von Carmichael im Jahre 1870 S. 784 angegebenen Prinzip. Er besteht aus einer durchlöcherten Platinplatte, welche in ihrer Mitte mit einem beiderseits offenen Platinrohr zusammengelötet ist (Fig. 1). Diese wird auf den flachen Boden einer Platin- oder Porzellanschale gelegt und die zu filtrierende Flüssigkeit darauf gebracht, nachdem man die Platte zuvor mit Filtrierpapier, Asbestpapier oder drgl. bedeckt hat. Der nächste Umkreis der Röhre ist frei von Löchern, damit das Papier sich gut auflegen kann. Die Platte muß so in der Schale liegen, daß möglichst wenig Raum zwischen ihr und dem Boden bleibt. Ist letzterer völlig eben, so soll die Platte in der Mitte ein wenig nach oben gekrümmt sein. Fig. 2 zeigt die Schale mit der hineingelegten Platte, und die punktierte Linie deutet die Filtrierfläche an. Die Platinröhren werden durch einen Kautschukschlauch mit dem kurzen Schenkel einer gebogenen Glasröhre so verbunden und aufgestellt und mit einem Aspirator verbunden, wie es Fig. 3 zeigt. Soll der Apparat benutzt werden, so wird das Filtrierpapier auf der durchlöcherten Platinplatte zuerst mit destilliertem Wasser befeuchtet und die Schale zum Teil damit gefüllt, worauf man den Aspirator in Thätigkeit setzt, um auch das lange vertikale Rohr zu füllen. Sobald dies geschehen ist, kann die Filtration beginnen. Man entfernt die untere Flasche durch Abziehen des Kautschukrohres von der langen Röhre und setzt ein Becherglas unter. (Chem. N. **45.** 148—149.)

Apparat zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle, von A. Riche. Zur Bestimmung von Blei, Kupfer, Zink und Nickel wendet der Vf. einen Platintiegel von gewöhnlicher Größe an, welcher gleichzeitig als positiver Pol dient. Als negativer Pol wird ein Platinconus benutzt (Fig. 5), der an beiden Enden offen, mit einem Bügel versehen ist und sich in seiner Form möglichst der des Tiegels anschließt. In den Conus sind längliche Öffnungen geschnitten, welche während der Abscheidung die Erhaltung einer gleichmäßigen Konzentration ermöglichen. Der Abstand zwischen Conus und Tiegel kann 2 bis 4 mm betragen. Fig. 4 zeigt die Gesamtanordnung und bedarf weiter keiner Erklärung, als daß die Stange A aus nicht leitendem Material, aus Glas, gefertigt ist. Will man den Strom in der Wärme wirken lassen, so kann dies leicht geschehen, indem man den Tiegel in eine Schale mit Wasser tauchen läßt und diese nun erwärmt. Bei größeren Flüssigkeitsmengen nimmt Riche die Fällung in einem Becherglase vor; er benutzt dann als negative Elektrode einen Platincylinder, als positive ein cylinderförmig zusammengebogenes Platindrahtnetz. Einen rascheren Verlauf der Elektrolyse erreicht er bei dieser Anordnung dadurch, daß er neben dem außerhalb des Platincylinders be-

findlichen Platindrahtnetz im Innern desselben eine Platinspirale als weitere positive Elektrode wirken läſst. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 116—20. Jan.)

Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes leichtflüssiger Metalle und Legierungen, von Leo Liebermann. Fig. 6 Taf. II. Der Apparat ist folgendermaſsen konstruiert. In eine Korkplatte sind zwei aus Messing gefertigte Säulchen eingelassen. Jedes Säulchen ist an beiden Enden in der Richtung der Längsachse bei etwa auf $^1/_4$ der Länge des Säulchens eingebohrt und seitlich mit kleinen Schrauben versehen. In das untere Ende jedes Säulchens werden starke Platindrähte (*D F*) geschoben, welche so gebogen sind, wie die Figur zeigt. Die Platindrähte sind an ihren Enden *a* und *b* mit Plättchen aus reinstem Graphit (*c*, *d*) versehen, welche mit ihren ausgehöhlten Seiten einander zugekehrt sind. Zwischen diese Graphitplättchen wird der kleine etwa 1 cm lange und 1 bis 2 mm dicke Stift, aus demjenigen Metall oder derjenigen Legierung gefertigt, deren Schmelzpunkt man bestimmen will, senkrecht gestellt, wie in der Zeichnung zu sehen. Die oberen Enden der Säulchen werden mit Hilfe von Leitungsdrähten, einerseits mit dem kleinen Element *G*, andererseits mit der elektrischen Glocke *H* verbunden, welch letztere direkt durch *K* verbunden sind. Durch die Korkplatte geht noch das Thermometer *L*. *M* ist eine Öffnung für die Dämpfe oder Gase. Die hier beschriebene Vorrichtung wird in das Becherglas *N* getaucht, welcher bis *p* mit Öl gefüllt ist, auf einem Dreifuſs steht und von unten her erwärmt wird. Solange das Stiftchen zwischen den Graphitplättchen ungeschmolzen ist, ist der Strom geschlossen, und die Glocke läutet fortwährend. Im Momente des Schmelzens jedoch wird die Verbindung zwischen den Platindrähten *D*, *F* unterbrochen, und das Läuten hört auf. In diesem Augenblicke wird am Thermometer abgelesen. (Ber. Chem. Ges. **15.** 435—36. 13. März.)

Sicherheitsrohr für Gasentwickelungsapparate, von F. Bellamy. Wenn ein Kork mit einem Gasentwickelungs- und Sicherheitsrohr versehen werden soll, so ist es, wenn jener zu dünn ist, mitunter sehr schwer, ja unmöglich, beide Durchbohrungen nebeneinander anzubringen. Der in Fig. 7 auf Taf. II abgebildete kleine Apparat umgeht diese Schwierigkeit. Seine Einrichtung ist ohne eingehende Beschreibung verständlich. Das untere Ende *i* wird in einen Kork eingesetzt, das Rohr *f* dient zur Gasableitung. Das schräge Rohr ist 15—20 mm weit und 60—70 mm lang.

Fig. 8 zeigt eine andere Form des Apparates, wo zugleich ein Rohr *k* zur Reinigung des Gases angebracht ist. Dieses ist etwa 100 mm lang und von dem Sicherheitsrohr durch eine Verengung *s* getrennt. Es wird mit der zur Reinigung geeigneten Substanz gefüllt und mit dem durchbohrten Kork verschlossen. Was die Form der unteren Röhre *i* betrifft, muſs diese, wenn sie weit genug ist, unten weit genug schräg abgeschnitten sein. Ist sie indessen zu eng, so bringt man noch eine seitliche Öffnung *l* an, durch welche das sich entwickelnde Gas abgeführt wird. Immerhin muſs man beim Nachfüllen der zur Entwicklung nötigen Flüssigkeit vorsichtig verfahren, damit diese durch einen etwas starken Gasstrom nicht in das Gasableitungsrohr hineingetrieben wird. (Journ. Pharm. Chim. [5] **5.** 509—12. Mai.)

Ueber die Zusammensetzung des Kohlensäurehydrates, von S. v. Wroblewski. Um die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten unter hohem Druck zu messen, hat Vf. sich einen Apparat konstruieren lassen, in welchem es möglich war, das Gas auf 0° abzukühlen und es dabei in einer Röhre von 10—12 mm innerem Durchmesser bis zu einem Druck von 60 Atm. zusammenzupressen. In diesem Apparat hat er das Hydrat der Kohlensäure dargestellt.

Der Apparat besteht, wie Fig. 11 auf Taf. II zeigt, aus zwei verschiedenen Teilen. Der cylindrische Fuſs *A* ist von Guſseisen, am oberen Ende mit einer Flantsche *B* versehen. Er ist cylindrisch ausgedreht und geht unten in eine Tubulatur *H* über, welche mit einem Manometer *I* für geschlossene Luft verbunden ist. Ein guſseiserner Ring *D* passt in die conische Einschleifung der Flantsche *B* und kann damit durch sechs Schrauben *C* fest verschlossen werden. Ein starkwandiger Glascylinder *E* ist mittels einer eisernen Schraube *F* und dreier starken Drähte *GG* fest auf *D* aufgeschraubt. In seinem Innern befindet sich die Röhre *N*, in welcher das zu untersuchende Gas komprimiert werden soll. Der eiserne Aufsatz *F* hat eine Ansatzröhre *L*, welche mit einer hydraulischen Pumpe versehen ist, und diese Röhre kann durch das Schraubenventil *M* verschlossen werden. Der guſseiserne Fuſs ist mit Quecksilber gefüllt. Durch Einpumpen von Wasser durch *L* wird die Zusammenpressung des Gases bewirkt, deren Grad man am Manometer abliest. Dasselbe ist so eingerichtet, daſs es unten zwischen *Q* und *R* fünf kugelförmige Erweiterungen *P* hat, deren Volum so bemessen ist, daſs das Quecksilber erst bei 13 Atm. in die Röhre *I* tritt. Hierdurch ist es möglich, noch bei 16 Atm. 2 mm Druck abzulesen, und da der Vf. bei seinen Versuchen in der Regel mit 20—24 ccm Gas gearbeitet hat, so entspricht dies einer Menge von 0,003—0,004 ccm.

Um einen Versuch zu machen, bringt man mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung einen Tropfen Wasser von bestimmtem Gewicht in den oberen engeren Teil der Röhre *N*, füllt die-

selbe dann mit Kohlensäure und setzt sie in den Apparat. Nachdem derselbe auf 0° abgekühlt ist, komprimiert man das Gas, bis das Quecksilber die Höhe S erreicht hat. Bei diesem Punkt beträgt das Volum des Gases V und der Druck ungefähr 16 Atm. Sobald alles stationär geworden ist, bestimmt man genau mit Hilfe des Manometers diesen Druck P. Hiernach komprimiert man bis auf 30 Atm. und verwandelt, indem man abspannt die ganze Masse des Wassers in Hydrat, worauf man das Volum von neuem bis auf V reduziert. Weil jetzt eine gewisse Menge Gas Q in Verbindung mit dem Wasser sich befindet, so beträgt der Druck P den das Gas jetzt ausübt, weniger als vorher, und diese Menge Q ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$Q = V(PK - P'K')$$

wo K und K' Funktionen des Druckes und der Temperatur sind. Wenn die Kohlensäure sich wie ein vollkommenes Gas verhielte, so wäre der Wert von K und K' der Einheit gleich, und die Gleichung würde sich auf $Q = V(P - P')$ reduzieren, d. h. auf die gewöhnliche Gleichung, deren man sich zur Messung der Gase unter gewöhnlichem Druck bedient.

Die obige Funktion hat Vf. in folgender Weise berechnet. Für ein Volum Gas hat man:

$$pv = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

wo R eine Konstante, D die absolute Temperatur, p der Druck und v das Volum ist. Nehmen wir nun als Einheit des Druckes den Atmosphärendruck und als Einheit des Volums das Volum des Gases unter Atmosphärendruck bei 0° an, so erhält man für die Konstanten folgende Formel, welche von CLAUSIUS aus den Versuchen von ANDREWS abgeleitet worden ist:

$$p = \frac{R'T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

wo p, v und T dieselbe Bedeutung haben und R', c, α und β Konstanten sind. Man erhält K für den Druck P, indem man das entsprechende Volum bei diesem Druck nach Gleichung (I) durch das Volum dividiert, welches demselben Druck nach Gleichung (II) entspricht. So ist z. B. K bei 0°, für $P = 16$ Atm. = 1,125; für 15 Atm. = 1,1144. Die Formel von CLAUSIUS setzt voraus, daſs man den Druck mit einem Luftmanometer miſst, unter der Annahme, daſs das MARIOTTE'sche Gesetz für Luft genau ist. Aus diesem Grunde war es nicht nötig, für das bei diesen Versuchen angewendete Manometer Korrektionen anzubringen.

In einer folgenden Mitteilung wird Vf. die Relation zeigen, welche zwischen den Löslichkeitsgesetzen der Kohlensäure in Wasser bei hoher Temperatur und der Bildung des Hydrates besteht. Diese Erklärung wird zeigen, daſs es unerläſslich ist, für die Analysen sehr kleine Wassermengen zu nehmen, und daſs die wesentlichste Bedingung für den Erfolg darin besteht, diese Wassermenge auf eine möglichst groſse Fläche auszuziehen. Durch Bildung und Dissociierung des Hydrates durch abwechselnde Druckveränderung gelang es dem Vf., bei seinen Versuchen einen Tropfen Wasser von 3,5 mg auf 13—14 Quadratzentimeter auszuziehen.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate von 19 Bestimmungen:

VPK Menge des Gases in ccm bei 0° und 1 Atm.	Menge des Wassers in mg	Q Menge des in Verbindung getretenen Gases in ccm bei 0° und 1 Atm.	P' Druck in Atmosphären	Zahl der Wasseräquivalente in Verbindung mit 1 Äq. CO_2
19,9623	3,77	0,5833	15,618	7,992
20,1351	3,987	0,5701	15,734	8,648
20,1495	3,85	0,5406	15,762	8,807
20,0478	4,58	0,6408	15,623	8,817
24,2873	4,06	0,5953	15,741	8,438
24,4729	4,01	0,6456	15,821	7,685
24,0901	2,5	0,4285	15,725	7,215
23,7524	2,5	0,4128	15,526	7,489
23,5524	2,5	0,348	15,457	8,884
23,8001	2,45	0,3763	15,588	8,051
24,1196	2,5	0,4254	15,749	7,267
24,0621	2,5	0,365	15,731	8,47
24,2565	5,0	0,7609	15,616	8,126
24,0708	5,1	0,7948	15,499	7,935
24,0582	5,1	0,8662	15,450	7,281
24,0096	5,1	0,8249	15,453	7,646
23,9291	5,1	0,8165	15,404	7,724
24,1993	4,95	0,7746	15,593	7,902
24,4567	4,95	0,7813	15,731	7,835
				Mittel 8,011

Es folgt hieraus, daſs bei einer Temperatur von 0° und einem Druck von etwa 16 Atm. das Kohlensäurehydrat aus 1 Äq. Kohlensäure und 8 Äq. Wasser besteht. (C. r. **94.** 954—958. [3.] April.)

Einfaches Kolorimeter, von H. HAGER. Fig. 12 Taf. II. Aus starkem schwarzen oder dunkelfarbigem Papier macht man einen Cylinder *b*, in welchen zwei sowohl in der Weite wie im Glase gleiche Probiercylinder eingeschoben werden können, wie Fig. *b c c* angiebt. Die Cylinder werden mit den zu vergleichenden Flüssigkeiten zum Teil gefüllt, um sie an ihrem unteren Teile gegen das Tageslicht, Lampenlicht, gegen weiſses Papier etc. gehalten zu betrachten. Der Cylinder mit der Normalflüssigkeit ist mit ○, der andere mit der zu prüfenden Flüssigkeit mit + bezeichnet, welche Zeichen mit einem Diamant in das Glas eingeritzt sind. Es ist notwendig, daſs beide Cylinder dicht aneinander liegen, und die zu durchschauenden Flüssigkeitsschichten gleich groſs sind. Ist eine Verdünnung der einen oder der anderen Flüssigkeit notwendig, um eine kolorimetrische Gleichheit zu erlangen, so werden Cylinder mit Cubikzentimeterteilung angewendet.

Will man beispielsweise Orlean untersuchen, so werden aus dem bei 100° C. getrockneten und zu Pulver zerriebenen Orlean Tinkturen in gleichem Verhältnis und bei gleicher Temperatur hergestellt. 1,0 des Orleans werden z. B. mit 50 g 90-proz. Weingeist 4—8 Stunden digeriert und nach dem Erkalten unter Dekantation filtriert. Der Rückstand wird nochmals mit 50 g Weingeist zwei Stunden digeriert und nach dem Erkalten filtriert. Die Filtrate aus jeder Probe werden für sich gemischt und bis auf 100 g mit Weingeist verdünnt. Man erlangt damit $^1/_{00}$-Tinkturen. Von der Mustertinktur werden nun 5 g mit 45 g Weingeist gemischt, so daſs das Gemisch 50 g beträgt und damit eine $^1/_{000}$-Tinktur erlangt wird. Dann verdünnt man 5 g der $^1/_{00}$-Tinktur des fraglichen Orleans mit soviel Weingeist, bis der Farbenton der $^1/_{000}$-Mustertinktur erreicht ist, und erforscht das Maſs der Verdünnung. Beträgt das Gewicht derselben nur 30 g, wurden 5 g nur mit 25 g Weingeist verdünnt, so liegt ein 60-proz. Orlean vor, denn 50 : 30 = 100 : 60. Bequemer ist es, die Tinkturen nicht nach dem Gewicht des Weingeistes, sondern nach dem Volum herzustellen und die Verdünnungen nach dem Volum auszuführen. Das Resultat bleibt sich gleich. Für diesen Fall müssen die Cylinder mit einer Teilung versehen sein und würden nicht 5 g der Tinkturen, sondern 2,5 ccm zur Verdünnung ausreichen. Um umschütteln zu können, sind die Cylinder mit Kautschukkorken zu schlieſsen. Man hätte z. B. 3 ccm der $^1/_{00}$-Tinktur des zu prüfenden Orleans eingefüllt und zur Erlangung des Farbentons der $^1/_{000}$-Mustertinktur 20 ccm Weingeist verbraucht, die Verdünnung beträgt also = 23 ccm, so läge ein 76,6-proz. Orlean vor; denn 30 : 23 = 100 : 76,6. (Pharm. C.-H. **23.** 53—54. 9. Febr.)

Wasserbad mit konstantem Niveau, von FR. SCHIMMEL. Fig. 16 Taf. II. Ein konstanter Wasserstand wird hier erhalten durch das 7 mm weite Rohr *a*, da, sobald durch Wasserverdampfung das Niveau im Wasserbade sinkt, durch das runde Loch bei *b*, welches gerade so weit ist wie das Rohr, Luft in die Vorratsflasche *A* tritt, so daſs Wasser aus dieser am gebogenen Ende von *a* ins Bad einflieſst. Der Zufluſs dauert so lange, bis der Wasserstand konstant ist, und geschieht in solch geringen Zwischenräumen, daſs bei üblicher Flammengröſse das Wasser im Bade nicht aus dem Kochen kommt.

Man kann auch ein besonderes Luftrohr anwenden, und würde dieses am Niveau endigen, oder besser hier mit einem Loch zu versehen sein und etwas tiefer reichen, während das andere Ende in dem obersten, mit Luft gefüllten Teil der Flasche *A* endet. Aus Glas ist das Rohr *a* leicht herzustellen; haltbarer ist jedoch ein Kupferrohr. (Pol. J. **244.** 150. Ende April.)

Zur mikroskopischen Prüfung des Honigs, von H. HAGER. Fig. 17 u. 18 Taf. II. Behandelt man Honig mit Weingeist von 0,828 spez. Gewicht, so löst sich derselbe nicht klar auf, sondern es bleibt, wenn man diese trübe Lösung filtriert, auf dem Filter ein Rückstand, welcher durch sein Gewicht, sein Aussehen und durch die Menge der in ihm enthaltenen unverbrennlichen Teile wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung des Honigs bietet. Auch die mikroskopische Prüfung desselben ist oft sehr nützlich.

Zu dieser muſs ein Quantum im Umfange einer $^1/_5$-Linse vom noch feuchten Filterrückstande entnommen und mit einem Tropfen Glycerin gemischt werden, um davon sofort, ehe eine Lösung der Dextrosekrystalle stattfindet, die Hälfte für sich, die andere Hälfte mit einem halben Tropfen dünner Jodlösung gemischt unter dem Mikroskop einer Musterung zu unterwerfen.

Diese mikroskopische Schau giebt zum Teil Anweisung für die chemische Prüfung. Würden z. B. Stärkemehlkörnchen oder Partikel von geröstetem Brote in dem Rückstande erkannt, und wollte man diesen Teil quantitativ bestimmen, so wird die reservierte Hälfte des Filterrückstandes zerrieben, mit der 20- bis 30-fachen Menge 68-proz. Weingeistes maceriert und geschüttelt und im Filtrum zuerst mit diesem Weingeist, zuletzt mit 90-proz. Weingeist ausgewaschen, um den Zuckergehalt zu beseitigen, und das Filter ausgebreitet an einem schwach lauwarmen Orte getrocknet. Bei echtem Honig ist dieser zweite getrocknete Filterrückstand zerrieben ein zimt-

farbenes Pulver ohne besonderen Geschmack, 2 bis höchstens 6 p. c. vom Gewichte des Honigs betragend. Er enthält die stickstoffhaltige proteïnische Substanz und die Pollenkörperchen, sowie die Rudimente vom Zellgewebe der Bienen und Pflanzen und einige Wachspartikel, wenn letztere nicht vorher durch warmes Benzol beseitigt waren.

Diese von seinem Dextrose- oder Zuckergehalte befreite Filterrückstand wird mit 2-proz. Schwefelsäure 5 Stunden einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, um das Stärkemehl in Glykose überzuführen und diese mit kalischer Kupferlösung quantitativ zu bestimmen. 100 Tle. Glykose entsprechen 90 Tln. Stärkemehl im vollkommen trockenen Zustande. Um die Menge der Feuchtigkeit zu erfahren, welche einem lufttrockenen Stärkemehl anhängt, so dividiert man in die Zahl des Gewichtes des gefundenen trockenen Stärkemehls mit 5,3. Hatte man z. B. 6 p. c. Stärkemehl durch Analyse gefunden, so beträgt das Gewicht des dem Honig beigemischten lufttrockenen Stärkemehls (6 : 5,3 = 1,13 + 6) = 7,13 p. c. Auf Brot berechnet, schätzt man 2 Tle. Brot = 1 Tl. lufttrockenen Stärkemehls.

Die Pollenkörperchen haben gewöhnlich eine verschiedene Gröfse und Gestalt. Bei 150-facher Vergröfserung von Erbsengröfse bis herab zur Gröfse eines kleinen Stecknadelknopfes, meist kugelig, undurchsichtig und durchsichtig, punktiert oder glatt, meist farbig, und zwar gelb oder bräunlichgelb, einige rötlich oder grünlich oder bräunlich nüanciert, einfach, aber auch bi-, tri- und tetrageminat, selten massig gruppiert. Etwa in dem jodierten Objekte vorhandene Stärkemehlzellen, welchen viele Pollenkörperchen ähnlich sind, lassen sich leicht erkennen. Vereinzelte Stärkemehlkörnchen können durch Stäuben in den Honig gekommen sein, wären also nicht als Verfälschung aufzufassen. Dieser Umstand ist besonders zu erwägen. (HAGER'S Ergänzungsband z. Pharm. Praxis; Pharm. C.-H. **23.** 54—55. 2. Febr.)

Apparat zur Gasdichtebestimmung, von HEINRICH GOLDSCHMIDT und VICTOR MEYER. Der Apparat ist eine Modifikation des MEYER'schen. Das Gefäfs, in welchem der Versuch ausgeführt werden soll, wird mit reiner trockener Luft gefüllt, auf die Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt werden soll, erhitzt und sodann die darin enthaltene Luft durch einen Strom luftfreien Salzsäuregases verdrängt und in ein mit Wasser gefülltes Gasmefsrohr geleitet. Hierauf wird, während die Erhitzung fortgesetzt wird, die Salzsäure durch einen Luftstrom verdrängt und nun das zu untersuchende Gas in den Apparat eingeleitet, bis er denselben vollständig erfüllt. Dann wird es, mittels Luft oder Wasserstoff, in einen gewogenen, mit einer das Gas aufnehmenden Absorptionsflüssigkeit gefüllten Kaliapparat getrieben. Durch Wägung desselben erfährt man das Gewicht des Gases, aus dem erhaltenen Luftvolum berechnet man das Gewicht der Luft, welche der Apparat bei derselben Temperatur zu fassen vermag, und der Quotient aus beiden Gewichten ergiebt die gesuchte Dichte.

Für Temperaturen bis zum Siedepunkt des Diphenylamins bedienten sich die Vff. des in Fig. 13 Taf. II dargestellten Apparates. In dem Glasmantel *B*, der, von der kugelförmigen Erweiterung angefangen, eine Höhe von 400 mm hat, wurde die Substanz, deren Dampf zum Erhitzen des Gefäfses *A* verwendet wurde, zum Sieden gebracht. Der Apparat *A* besteht aus einem 200 mm hohen Cylinder *a* von ca. 30 mm Durchmesser und den beiden Kapillaren *b* und *c*, welche an ihren aus dem Mantel *B* herausragenden Enden rechtwinkelig gebogen sind. *A* ist in dem Mantel *B* durch einen (in zwei Hälften zerschnittenen) Pfropfen befestigt, in den die Kühlröhre *e* eingesetzt ist. Durch das Rohr *b* treten die Gase in den Apparat ein, aus *c* werden sie entweder durch das mittels eines Verbindungsstückes aus Kautschuk angesetzte kapillare Gasentbindungsrohr *d* in eine Mefsröhre geleitet, oder, wenn sie absorbiert werden sollen, in einen an *c* angesetzten Kaliapparat. Die zur Luftverdrängung gebrauchte Salzsäure wird aus einem Gemenge von 500 g Kochsalz, 900 g engl. Schwefelsäure und 200 g Wasser entwickelt. Ein solches Gemisch liefert durch sechs Stunden einen regelmäfsigen Chlorwasserstoffstrom.

Die Vff. haben die Anwendbarkeit der Methode an Kohlensäure und Chlorwasserstoff geprüft, und zwar im Dampf von Wasser, Anilin, Amylbenzoat und Diphenylamin. Die Versuche gaben befriedigende Resultate.

Um Dichtebestimmungen bei der Siedetemperatur des Schwefels ausführen zu können, vertauschte man anfangs den Glasmantel mit einem eisernen Cylinder, in welchem der Schwefel zum Sieden gebracht wurde, konnte aber auf diese Weise nicht den ganzen Apparat auf 440° erhitzen. Die Mitteltemperatur (aus dem erhaltenen Luftvolum berechnet) lag vielmehr zwischen 400 und 420°. Die auf diese Weise ausgeführten Gasdichtebestimmungen gaben indessen, da ja das Resultat durch die geringere Höhe der Temperatur nicht beeinflufst wird, ebenfalls sehr gute Resultate. Um indessen Versuche anstellen zu können, bei welchen die ganze Gasmasse genau auf die Temperatur des siedenden Schwefels oder siedenden Phosphorpentasulfids erhitzt war, änderten die Vff. den Apparat für diese höheren Temperaturen so ab, dafs der Cylinder *a* in Fig. 13 mit der Kugel *a* in Fig. 14 vertauscht wurde. So konnten sie leicht das ganze Gefäfs konstant auf die Siedetemperatur erhitzen. Die Gaszuleitung erfolgte durch die Kapillare *b*, die Ableitung durch *c*. Der Durchmesser der Kugel betrug ca. 60 mm, die Länge von *c* bis zur Biegung 200 mm. Die Erhitzung geschah in einem Tiegel, wie man ihn bei den Dampfdichtebestimmungen mit WOOD'-

schem Metall anwendet. Der Tiegel war oben durch zwei bis in die Mitte geschlitzte, übereinandergelegte Eisenbleche geschlossen, so dafs die Schwefeldämpfe nur bei *d* austreten können. Unter der Biegung der Kapillaren befanden sich ebenfalls zwei Blechschirme, um die Zuleitungs- und Ableitungsschläuche vor der Schwefelflamme zu schützen. Für einen Versuch reichten ca. 120 g Schwefel aus. Derselbe wurde durch einen Vierbrenner ins Kochen gebracht. Die Bestimmung des Luftvolums einerseits, das Füllen des Apparates mit dem zu untersuchenden Gase nebst Absorption desselben andererseits, werden beim Arbeiten mit Schwefel und Phosphorpentasulfid mit Vorteil nicht während eines einmaligen Erhitzens, sondern in zwei getrennten Operationen ausgeführt. Dichtebestimmungen der Kohlensäure im Schwefel- und Schwefelphosphordampf gaben mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

Bei Gasen, welche sich bei der Versuchstemperatur dissociieren, also in der Hitze ihre Dichte ändern, ist es nötig, um den Grad der Dissociation festzustellen, noch eine Korrektur anzubringen. Die aus dem Tiegel herausragenden Teile des Apparates werden nämlich eine niedrigere Temperatur haben als die im Tiegel befindlichen. Um diesen, übrigens bei dem geringen Inhalt der Kapillaren sehr kleinen Fehler zu eliminieren, benutzen die Vff. den Kompensationsapparat, Fig. 9. Dieser ist aus demselben Glasrohr gefertigt, wie die Kapillaren des Apparates Fig. 14, und hat genau den gleichen Inhalt wie die nicht zur Kugel gehörigen Teile dieser. Wenn man nun die bei der Versuchstemperatur in dem Kompensator befindliche Luft mifst, ferner ebenfalls das in ihm enthaltene Gasquantum wägt, und diese beiden Werte von den mit dem Kugelapparate erhaltenen abzieht, so erhält man nur auf den Inhalt der Kugel *a* in Fig. 13 bezügliche Zahlen. Die Versuche mit dem Kompensator werden in der Weise ausgeführt, dafs derselbe über den mit kochendem Schwefel oder Pentasulfid gefüllten Tiegel gebracht wird, so dafs sein unteres Ende durch die Durchbohrung des Deckels geht. So arbeitet man genau unter denselben Bedingungen, wie während des eigentlichen Experimentes.

Der Kugelapparat läfst sich auch als *Luftthermometer* benutzen, was die Vff. in ihrer Originalabhandlung weiter ausführen. (Ber. Chem. Ges. **15**. 137—42. 13. Febr. [20. Jan.] Zürich.)

Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase, von G. Chancel. Der Apparat besteht aus einem Kolben *B* (Fig. 10 Taf. II) von 200—250 ccm Inhalt. Der hohle Glasstöpsel ist eingeschliffen und endigt in eine mit dem Hahn *r* zu verschliefsende Röhre *e*, an den Hals des Kolbens ist seitlich die Röhre *f* angeschmolzen, welche bei richtiger Stellung des Stöpsels mit der gebogenen Glasröhre *d* kommuniziert. Der Inhalt des Kolbens wird ein für allemal bestimmt, indem man denselben mit destilliertem Wasser von bestimmter Temperatur füllt und wägt. Nach dem Ausgiefsen des Wassers und Austrocknen des Kolbens wird dieser mit trockener Luft gefüllt, deren Druck und Temperatur man bestimmt. In dieser Weise läfst sich leicht der Inhalt, sowie auch das Gewicht des leeren Kolbens berechnen. Soll nun das spezifische Gewicht irgend eines Gases bestimmt werden, so leitet man dasselbe nach dem Trocknen durch *f* ein, bis alle Luft vertrieben ist etc. Für Gase, die schwerer als Luft sind, steht der Kolben aufrecht (Fig. 10); für die leichteren Gase wird er verkehrt gestellt (Fig. 15).

Bem. der Red.: Das Verfahren und die Berechnung der Resultate stimmt ganz mit dem überein, welches man in Arendt, Technik der Experimentalchemie Bd. II S. 160—173 und 382—385 beschrieben findet, auch unterscheidet sich der dort angegebene und durch Abbildung erläuterte Apparat nur insofern von dem hier beschriebenen, als jener nicht nur zur Bestimmung des spezifischen, sondern auch des absoluten Gewichts, sowie zur Demonstration des Verhaltens der Gase bei verändertem Druck und Temperatur dienen kann. (C. r. **94**. 626—31. [6.*] März.)

Neuer Apparat zur Bestimmung der Schmelzpunkte, von C. F. Cross und E. J. Bevan. Wir geben auf Taf. II eine Abbildung dieses bereits auf Seite 227 beschriebenen Apparates. Fig. 19 zeigt in *a* die kleine Platte aus Eisenblech oder platiniertem Silber mit der Öffnung *A* zur Aufnahme des Thermometers und einer kleinen Aushöhlung von etwa 1,5 mm Tiefe und 2 mm Durchmesser; *b* stellt den Glasschwimmer dar mit hakenförmig gebogenem Platindraht, und in *c* ist die Benutzung des Apparates zur Schmelzung skizziert. Das Gefäfs wird mit Quecksilber gefüllt, in welches man das Thermometer samt eingeschmolzenem Schwimmer taucht. Letzterer reifst sich im Moment, wo die Substanz zu schmelzen beginnt, los und steigt in die Höhe. (J. Chem. Soc. **41**. 111—13.)

Über einen neuen Apparat zur Gasanalyse, von Hermann Schellhammer. Der Apparat (Fig. 20 Taf. II) besteht aus einer Gasbürette und aus drei Absorptionsgefäfsen.

1. Die Gasbürette besteht im wesentlichen aus dem Gasmefsrohr *a* und dem Zugmefsrohr *b*; *a* ist in Kubikzentimeter, *b* in Millimeter geteilt. Beide Rohre kommunizieren frei miteinander; *a* trägt oben, *b* unten einen Hahn (*c* und *d*). Bei Ausführung der Gasanalyse wird bei geschlossenem Hahn *d* und offenem *c* die ganze Bürette vollständig mit angesäuertem Wasser gefüllt, hierauf mittels eines kleinen Kautschuckrohrstückchens *g* am Hahn *c* die Gasbürette mit dem Gasableitungsrohre verbunden und nun durch langsames Abtröpfelnlassen des Sperrwassers beim Hahn *d*

das Gas in die Bürette gesaugt. Hierbei giebt, falls man den Hahn *d* schließt, die Millimeterteilung am Zugmeßrohr direkt den im Gasreservoir herrschenden Druck oder Zug in Millimetern Wasser an. Ist nun die Bürette mit Gas gefüllt, so schließt man *c* und *d* und steckt in das Schlauchstückchen *g* das in eine Spitze ausgezogene Gläschen *h* (welches jedoch unten offen ist), stellt die beiden Wasserspiegel in *a* und *b* gleich, liest das Volum des Gases ab, füllt hierauf *b* mit Wasser an und schreitet zur Absorption der CO_2.

Die drei Absorptionsgefäße für CO_2 (Füllung: Kaliumhydroxydlösung), CO (Füllung: Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak oder Salzsäure) und O (Füllung: pyrogallussaures Kalium) sind einander ganz gleich. Sie bestehen aus einem Kugelrohr mit Kautschukballon *i* und Glashahn *k*, an welch letzterem ein Kautschukschlauchstückchen mit einem Glasröhrchen *r* sitzt. Die Füllung dieser Gefäße mit der Absorptionsflüssigkeit erfolgt in der Weise, daß die Flüssigkeit bei offenem Hahn *k* und freihängender Blase im Niveau *st* steht, bei zusammengedrückter Blase aber das ganze Gefäß reichlich ausfüllt. Man drückt nun bei offenem Hahn *k* die Blase so lange, bis die Absorptionsflüssigkeit an der Spitze *r* heraustritt, und schließt *k*. Es ist also das ganze Gefäß vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Man öffnet nun *k*, spritzt durch *r* einige Tropfen der Absorptionsflüssigkeit in das auf oben beschriebene Art in die Gasbürette gesteckte Gläschen *h*, schließt *k*, zieht das Gläschen *h* langsam von der Gasbürette weg, wodurch das Rohrstückchen *g* über den Hahn *c* vollständig mit der Flüssigkeit angefüllt ist. Steckt man nun die Spitze *r* des Absorptionsgefäßes in das Rohrstückchen *g* an der Gasbürette, so befindet sich zwischen Absorptionsflüssigkeit und dem zu analysierenden Gas keine Luftblase. Öffnet man nun *c*, hierauf *k* langsam, so steigt das Gas in das Absorptionsgefäß über, wobei jedoch das Rohr *b* nie ohne Sperrwasser ankommen darf.

Man drückt nun durch Nachgießen von Wasser bei *f* das Gas vollständig in das Absorptionsgefäß, bis das Sperrwasser der Gasbürette am Hahn *h* anlangt, schließt diesen und nimmt das Absorptionsgefäß von der Bürette weg. Nun schüttelt man jenes, bis die Flüssigkeit in den drei Kugeln schäumt. Hierdurch wird der Kontakt zwischen Absorptionsflüssigkeit und dem Gas ein außerordentlich inniger, und die Absorption geht sehr rasch von statten. Man hat jedoch darauf zu achten, daß das Absorptionsgefäß nicht durch die Hand erwärmt werde, und es ist daher gut, dasselbe mit zwei Tuchläppchen am oberen und unteren Ende, nicht aber bei den Kugeln anzufassen. Nun füllt man die Gasbürette wieder vollständig mit Sperrwasser, steckt die Spitze *r* in das Röhrchen *g* und drückt das Gas aus dem Absorptionsgefäß in die Gasbürette zurück, stellt die Wasserspiegel in *a* und *b* gleich und liest ab.

Da im Hahn *e* der Gasbürette etwas Absorptionsflüssigkeit zurückbleibt, so entfernt man dieselbe, indem man mittels des Gläschens *h* klares Wasser durch den Hahn in die Bürette wäscht. (Dies ist sehr leicht auszuführen, indem man *h* mit Wasser füllt, an *g* ansteckt, dann etwas Wasser aus dem Hahn *d* abläßt und, wenn der Wasserspiegel in *b* niedriger ist als in *a*, den Hahn *c* auf einige Sekunden öffnet.) Nun erfolgt die Absorption von O und dann von CO auf ganz gleiche Weise.

So umständlich dieses Verfahren in der Beschreibung aussieht, so einfach und bequem ist es bei einiger Übung. In ca. 10 Minuten ist jede Analyse auf CO_2, O und CO ausgeführt. (Österr. Ztschr. **30.** 214—15. 6. Mai. Vordernberg.)

Apparat zur Bestimmung des Stickoxydulgases, von Walther Hempel. Nach vielen Versuchen ist der Vf. zu der Ansicht gelangt, daß von allen vorgeschlagenen Verfahren der von Bunsen verfolgte Weg durch Verbrennung von Stickoxydul mit Wasserstoff und eventuell Knallgas sowohl der einfachste als auch unbedingt schärfste ist. Der Apparat, welcher zu diesen Bestimmungen diente, ist in Fig. 1 Taf. III abgebildet. Er besteht aus der eisernen Quecksilberwanne *A*, der Gasröhre *D*, welche mit einer ungefähr 76—80 cm langen in Millimeter geteilten Skala versehen ist, dem Holzbänkchen *G* und dem mit Zu- und Abflußröhren (dieselben sind auf der Zeichnung nicht angegeben) versehenen, mit der Wasserleitung verbundenen Wasserbehälter *E*. Der Wasserbehälter *E* ist durch Glasscheiben begrenzt, von denen die eine *e* nur so tief in das Quecksilber ragt, daß es noch leicht möglich ist, das Kapillarrohr der Pipette *B* darunter weg in die Meßkugel *C* einzuführen. Die Meßkugel kann durch Aufsetzen auf den in die Quecksilberwanne eingesetzten Gummistopfen *a*, durch die eiserne Röhre *b* mit dem geteilten Rohre *D* in immer gleicher Weise in quecksilberdichte Verbindung gebracht werden. Das geteilte Rohr *D* ist bei *k* so in das eiserne Hahnstück *d* mit Siegellack eingesetzt, daß der Nullpunkt der Röhre genau in einer Ebene mit den in die Glasscheiben eingeschnittenen horizontalen Linien *i* liegt. Bei *m* ist ein Gummischlauch angesteckt, an welchem sich die bewegliche Niveaukugel *H* befindet. Über den Gummischlauch ist ein gewöhnlicher langer Lampendocht gezogen, wodurch derselbe mit Leichtigkeit dem starken Quecksilberdruck widersteht.

Der Apparat gestattet, Gase bei konstantem Volum und konstanter Temperatur zu messen, so daß also die Volume derselben sich verhalten, wie die von ihnen ausgeübten Drucke. Zum Zweck der Messung wird die Meßkugel *C*, welche das fragliche Gasvolum enthält, in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise mittels der Klemmvorrichtung *f* fest auf den Gummistopfen *a* gepreßt

und dann durch den Hahn *d* soviel Queksilber abgelassen, bis der Meniskus des Quecksilbers in dem Ansatzrohr der Meßkugel genau in der Ebene der Linien *i* steht. Die Ablesungen werden ohne Fernrohr mit dem bloßen Auge vorgenommen. Um die Meßkugel *C* leicht in immer gleiche Stellung gegen den Nullpunkt der Röhre *D* bringen zu können, sitzt die Klemmvorrichtung an einem Schlitten, der mittels einer Mikrometerschraube vor einer Skala bewegt werden kann.

Bezeichnet man den Barometerstand mit *b*, den an der Skala abgelesenen Druck mit *d*, die der Temperatur des Wasserbehälters *E* entsprechende Tension des Wasserdampfes mit *t* und den Druck des Gases in der Meßkugel mit *x*, so ist

$$x = b - t - d.$$

Zum Zweck der Analyse durch Absorption werden die Gase in den Gaspipetten mit den Reagenzien zusammengebracht, worüber Vf. früher (Neue Methoden zur Analyse der Gase S. 100) detaillierte Angaben gemacht hat. Die Verbrennungen durch Explosion werden zweckmäßig in der Kugel selbst vorgenommen, mittels der in den oberen Einsatz derselben eingeschmolzenen Platindrähte. Man bringt die Kugel zu diesem Zweck in dieselbe Stellung wie bei den Messungen, beläßt jedoch das eingeschlossene Gasvolum unter dem gerade herrschenden Atmosphärendruck und verschließt das Rohr *D* bei *n* durch einen fest eingesteckten Stopfen.

Zur Absorption mit festen Absorptionsmitteln bediene man sich einer Pipette, deren Konstruktion aus Fig. 2 ersichtlich ist. Dieselbe gleicht vollkommen den gewöhnlichen Absorptionspipetten, hat aber bei *a* ein Ansatzrohr, durch welches feste Körper leicht angebracht werden können. Der Verschluß des Ansatzrohres erfolgt durch einen Korkstopfen.

Zur Entwickelung des Wasserstoffgases dient die in Fig. 3 abgebildete Wasserstoffpipette. Die Pipette ist bis *a* mit Quecksilber gefüllt, über welches etwa 20 ccm verdünnte reine Schwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure, 3 Tle. Wasser) geschichtet sind. Auf dem Glasstab *b* steckt ein cylindrisches Stück Zink, um welches ein Platinblech gewickelt ist.

Entfernt man den Wasserstoff, welcher sich anfangs entwickelt, so gelingt es leicht, chemisch reinen Wasserstoff herzustellen, welcher bei der Verbrennung mit Sauerstoff genau $^3/_2$ seines Volums Kontraktion giebt. Um mit dieser Pipette Wasserstoff in die Meßkugel überzuführen, schiebt man das Kapillarrohr derselben in die Meßkugel, während man gleichzeitig bei *c* mittels eines über das Glasrohr geschobenen Gummischlauchs Luft einbläst. Ist die genügende Quantität Wasserstoff übergetreten, so führt man das Kapillarrohr der Pipette unter Quecksilber und saugt etwas an dem bei *c* übergesteckten Gummischlauch, wodurch die Pipette durch einen Quecksilberfaden geschlossen wird. Da der elektrische Strom zwischen dem Zink und Platin sehr schwach ist, so muß man eine Amalgamierung des Zinks möglichst vermeiden, da sonst die Wasserstoffentwickelung eine sehr langsame wird.

Zur Entwickelung des Knallgases dient am zweckmäßigsten der bekannte Bunsen'sche Knallgasentwickler, dessen Gasentbindungsrohr in der aus Fig. 10 ersichtlichen Weise gebogen werden muß, um ein bequemes Einführen in die Quecksilberwanne zu gestatten. Bei der Entwickelung des Knallgases wird immer etwas Ozon gebildet, welches sich beim Durchleiten durch Quecksilber mit diesem verbindet. Es hinterläßt daher Knallgas, in welchem nicht vorher das Ozon zerstört wurde, bei Arbeiten über Quecksilber nach der Explosion einen geringen Rest von Wasserstoff. Von dieser Thatsache kann man sich sehr leicht dadurch überzeugen, daß man Knallgas über Jodkalium auffängt, selbst nach stundenlanger Entwickelung wird man Jodausscheidung beobachten. Der direkte Versuch ergab durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron pro Liter 0,7 ccm freien Wasserstoff. Der Ozongehalt läßt sich beseitigen, indem man entweder während der Entwickelung den Apparat in 90^0 warmes Wasser setzt, oder indem man das Knallgas vor seiner Verwendung 12 Stunden lang in zerstreutes Tageslicht stellt, wodurch das Ozon von selbt verschwindet. Der letztere Weg ist der bequemste. Dies ist der Grund, warum Vf. zur Analyse einen Apparat verwendet, der zwischen Gasentbindungsrohr und Entwickelungsgefäß eine Kugel von etwa 50 ccm Inhalt hat. Füllt man diesen Apparat anfangs durch $1^1/_2$ Stunden dauernde starke Knallgasentwickelung mit demselben an, und beobachtet man die Vorsicht, daß man innerhalb 24 Stunden nie mehr als etwa 40 ccm Knallgas zur Analyse entnimmt, so hat man auf diese Weise immer ganz reines Knallgas zur Verfügung. Zur Entnahme des Gases wird der Apparat durch die Gasentbindungsröhre mit der Meßkugel verbunden und durch Nachentwickelung von Knallgas je nach Bedarf von demselben übergetrieben. Es drängt dann das frisch entwickelte ozonhaltige Gas das reine vor sich her. Der durch den Ozongehalt des Knallgases bedingte Fehler ist zwar klein, kann aber in angegebener Weise ohne alle Umstände ganz vermieden werden.

Was nun die Reindarstellung des Stickoxydulgases anbelangt, so zeigten eine Anzahl vorläufiger Versuche, daß dieselbe mit viel größerer Schwierigkeit verbunden ist, als man gewöhnlich annimmt, so daß Vf. fest überzeugt ist, daß die von verschiedenen Seiten beobachteten Anomalien bei der Verbrennung dieses Gases in der Unreinheit des verwendeten Stickoxyduls ihre Erklärung finden. Er hat sich überzeugt, daß ein Gas, welches durch Kalihydrat absorbierbare Bestandteile enthält, immer mit namhaften Quantitäten von Stickstoff verunreinigt ist. Es ist ihm zunächst

nicht gelungen, chemisch reines Stickoxydulgas herzustellen, das reinste Gas, welches er unter den Händen hatte, enthielt 98,8 p. c. N_2O. Da für seine Versuche ein absolut reines Gas keine Bedingung war, so hat er nach einer Reihe von fehlgeschlagenen Experimenten zunächst davon abgesehen, solches für seine Analysen zu verwenden. Für die Versuche wurde das Stickoxydulgas durch Erhitzen aus schön krystallisiertem, salpetersaurem Ammoniak in einer kleinen Glasretorte hergestellt. Die Glasretorte stand dabei in einem Ölbad, dessen Temperatur zwischen 225—235° C. schwankte. Die Temperatur in der Retorte war gewiſs viel niedriger und eben nur so hoch, daſs noch ganz schwache Gasentwickelung erfolgte. Aus dem so hergestellten Gase konnte durch Kalihydrat weder an sich, noch nach dem Zusatz gemessener Mengen von Sauerstoff etwas absorbiert werden, es war daher frei von den höheren Oxydationsprodukten des Stickstoffs. Das Gas enthielt stets nicht zu vernachlässigende Quantitäten von Stickstoff.

Um nun zu untersuchen, ob die bei der Analyse fehlenden Prozente von Stickoxydul in der analytischen Methode oder in der Unreinheit des Gases lagen, ward dieses Gas einerseits mit verschieden groſsen Mengen Wasserstoff verbrannt, andererseits mit Stickstoff und Luft verdünnt und wieder analysiert. War es wegen der Massenwirkung unmöglich, Stickoxydul vollständig zu verbrennen, so muſste dann bei dem verdünnten Gas ein annähernd ebenso groſser Anteil von Stickoxydul unverbrannt bleiben. War hingegen das Stickoxydulgas nur unrein, so muſste durch die Verdünnung den ersten Verbrennungen genau entsprechende Werte gefunden werden. Die in dieser Weise ausgeführten Verbrennungen gaben so scharf übereinstimmende Zahlenwerte, daſs Vf. dadurch den Beweis der Anwendbarkeit der Verbrennungsmethode für erbracht hält. (Ber. Chem. Ges. **15.** 903—908.)

Die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine, von B. HAAS. Das Prinzip der Methode besteht darin, daſs die schweflige Säure im Kohlensäurestrome destilliert und in überschüssige Jodlösung geleitet wird, die im Liter 5 g reines sublimiertes Jod und 7,5 g Jodkalium enthält, und daſs dann die in der Jodlösung gebildete Schwefelsäure mittels Chlorbarium gefällt und bestimmt wird. Durch Multiplikation der gefundenen Schwefelsäuremenge mit 0,8, oder indem man direkt das Gewicht des Bariumsulfates mit 0,27468 multipliziert, erhält man das Gewicht der schwefligen Säure.

Der Apparat, der zur Bestimmung der schwefligen Säure dient, ist in Fig. 4 Taf. III abgebildet, er besteht aus einem etwa 400 ccm fassenden Kochkolben *K*, in dessen Mündung ein Kautschukstöpsel mit doppelter Bohrung befestigt ist. Der Kolben steht auf einem mit Drahtnetz bedeckten Ringe *r* eines eisernen Stativs *S* und der Hals desselben wird von einer an demselben Stative befestigten Klammer *k* gehalten. In die eine Öffnung des Stöpsels wird ein knieförmig gebogenes Glasrohr eingefügt, dessen längerer Teil bis an den Boden des Kolbens reicht, und dessen kürzerer Teil mittels eines Kautschukschlauches mit einem Kohlensäureentwickelungsapparate verbunden wird. In die zweite Bohrung wird ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *g*, dessen mittlerer, ein wenig nach abwärts geneigter gröſster Teil etwa 25 cm lang ist und dessen beide Schenkel ungleich sind, mit dem kürzeren Schenkel befestigt, der längere wird mittels eines einfach durchbohrten Kautschukstöpsels in eine PELIGOT'sche Röhre *P* eingefügt, welche zwei groſse, je ca. 100 ccm fassende Kugeln besitzt und in einer in einem Stativ S_1 befindlichen hölzernen Klammer k_1, welche eine seitliche Drehung der Röhre zuläſst, gehalten wird.

Hat man in einem Weine die schweflige Säure zu bestimmen, so verfährt man folgendermaſsen: Man läſst zuerst durch den ganzen Apparat Kohlensäure strömen, bis die Luft aus demselben verdrängt ist, und füllt dann in die PELIGOT'sche Röhre 30—50 ccm Jodlösung, je nach der Menge der vorhandenen schwefligen Säure. Hierauf lüftet man den Stöpsel des Kolbens, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen, füllt eine 100 ccm-Pipette mit dem zu untersuchenden Weine bis zur Marke, bringt sie, während man mit einer Hand den Stöpsel so weit als eben nötig hebt, bis nahe an den Boden des Kolbens, läſst den Wein hineinflieſsen und schlieſst dann den Kolben wieder. Nach einiger Zeit wird der Wein vorsichtig erhitzt, während man mit dem Durchleiten der Kohlensäure in mäſsig starkem Strome fortfährt, bis etwa die Hälfte des Weines überdestilliert ist. (Die PELIGOT'sche Röhre muſs während der ganzen Destillation in ein mit Wasser gefülltes Gefäſs eingetaucht sein; auch ist es gut, den horizontalen Teil des Glasrohres *g*, durch welches die Dämpfe streichen, mit Filtrierpapier zu umwickeln, welches man am besten mit der Spritzflasche öfters befeuchtet. In den Cylinder *C* tropft das Wasser, welches vom Papiere abflieſst hinein.) Hierauf lüftet man die beiden Stöpsel *s* und s_1, entfernt die Glasröhren aus dem Kolben und der PELIGOT'schen Röhre, gieſst aus der letzteren die Jodlösung, die selbstverständlich noch deutlich braun gefärbt sein muſs, in ein Becherglas, spült dieselbe mit Wasser aus, versetzt die Lösung mit Salzsäure, erhitzt einige Zeit und fällt endlich die Schwefelsäure mit Chlorbarium. (Ber. Chem. Ges. **15.** 154—59. 13. Febr. [21. Jan.] Klosterneuburg bei Wien.)

Reinigung des Spiritus durch Ozon, von R. EISENMANN. [D. P. 15686]. Die Verunreinigungen des Spiritus (Aldehyde, Fuselöl etc.) sollen durch Einblasen von Ozon zerstört

und die leicht flüchtigen Oxydationsprodukte durch einen Luftstrom herausgeblasen werden. Hierzu dient folgender in Fig. 5 Taf. III abgebildeter Apparat. Es ist

A. die Blase
B. die Kolonne
C. der Dephlegmator
D. der Kühler
E. der Regulator
F. der Spiritusabfluſs
} des SAVALLE'schen Destillationsapparates.

G. das Reservoir, in welchem die Ozonisierung des Sprits vorgenommen wird.

H. der Dephlegmator
I. der Kühler
K. der Spiritusabfluſs
} in Verbindung mit dem Reservoir G.

Zur Erwärmung des Spiritus im Reservoir dient die Dampfleitung *a*, welche innerhalb des Reservoirs in einem durchlöcherten Röhrenkranze *b* endigt. Die erzielte Temperatur wird durch das Thermometer *c* angezeigt. Eine zweite Dampfleitung *d* setzt den Dampfstrahlgebläse-Apparat *e* in Thätigkeit. Der von diesem erzeugte kräftige Luftstrom entweicht aus den zahlreichen Öffnungen des inneren Röhrenkranzes *f*, durchsetzt in vielen Blasen den erwärmten Spiritus im Reservoir und gelangt durch das Rohr *g* in den Dephlegmator *H*, woselbst die verflüchtigten Spiritusteile wieder kondensiert werden und durch das Rohr *h* zum Reservoir zurückfließen, während sich die herausgeblasenen leichtflüchtigen Zersetzungsprodukte erst im Kühler *I* verdichten und durch den Abfluſs *K* nach besonderen Sammelgefäſsen abfließen.

Um den Sauerstoff der Luft nun in den ozonisierten Zustand zu versetzen, passiert dieselbe, bevor sie durch den Spiritus geblasen wird, einen Apparat *i*, in welchem durch langsame elektrische Entladung einer Batterie *k*, in Verbindung mit dem Funkengeber *l*, die Ozonisation stattfindet. Nach erfolgter Reinigung fließt der Spiritus aus dem Reservoir alsdann durch das Rohr *m* in die Blase *A*, um in bekannter Weise destilliert zu werden. (Ind.-Bl. **19.** 108.)

Tropfenzähler, von H. LAMPRECHT und G. HIRDES. (Fig. 6 Taf. III.) Der Flaschenhals hat an der einen Seite eine Rille *r* und ihr gegenüber einen Kegel *k* mit einer Öffnung. Der Stöpsel *s* ist an zwei Seiten abgeschrägt. Will man die Flüssigkeit aus der Flasche tröpfeln lassen, so dreht man den Stöpsel so, daſs die eine Schrägung dem Kegel *k* und die andere der Rille *r* gegenüber tritt. Neigt man nun die Flasche so, wie es die Figur zeigt, so tröpfelt die Flüssigkeit zur Rille heraus. Um die Flasche zu schließen, stellt man den Stöpsel wieder nach der entgegengesetzten Richtung, so daſs die vollen Seiten den Kegel *k*, sowie die Rille *r* bedecken. (D. P. 17368 vom 4. Okt. 1881.)

Ein Luftthermometer, von PETTERSSON. (Fig. 7 Taf. III). Das Instrument beruht auf der Messung der Volumänderung der Luft unter konstantem Druck. Seine Einrichtung ist folgende. *A* ist ein Glasreservoir von 122,7936 ccm Inhalt bei 0°. *B* und *C* sind graduierte Meſsröhren, worin die Ausdehnung des Luftvolums *A* gemessen wird. *B* und *C* sind auf das sorgfältigste kalibriert durch Auswägen mit Quecksilber bei +15°. Auch die Messung der aus *A* in *B* und *C* eingedrungenen Luft geschieht bei +15°. Diese Temperatur wird dadurch erhalten, daſs *B* und *C* in eine weite Glasröhre, oben und unten mit Kautschukstopfen verschlossen, eingesetzt sind*, worin durch eine Trichterröhre, welche bis an den Boden reicht, ein Strom von Wasser von 15° eingeleitet wird. Die Röhre *B* faſst etwa 60 ccm. *C* enthält nur 12 ccm und ist so eng, daſs die Teilstriche, welche die ganzen Kubikzentimeter angeben, etwa 5 ccm voneinander entfernt sind. Jedes Kubikzentimeter im engen Rohre *C* ist in $^1/_{20}$ eingeteilt. *C* und *D* können ganz oder teilweise von Quecksilber gefüllt oder entleert werden, welches von einem beweglichen Reservoir (s. Taf. III.) mittels eines Kautschukschlauches *h* mit dem Apparate verbunden, einströmt und durch Regulieren der Hähne *d* und *e* auf jeden beliebigen Teilstrich der Graduierung eingestellt werden kann. Vff. haben es zweckmäſsig gefunden, bei den Bestimmungen, sowie beim kalibrieren nicht nach dem Stande der Quecksilberkuppe, sondern nach dem scharfen Rande, womit das Quecksilber an der Glaswand anliegt, abzulesen. Wenn die Röhre rein (d. h. mit kochender Schwefelsäure von organischen Substanzen befreit) und das Quecksilber rein ist, kann man die Einstellung auf einen bestimmten Teilstrich äuſserst scharf ausführen.

E ist ein Differentialthermometer, welches einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure enthält. Bei geöffnetem Hahne „*a*“ steht dasselbe einerseits in Verbindung mit der Röhrenleitung des Luftthermometers, andererseits korrespondiert es mit einem Reservoir *D* von derselben Gröſse wie *A*, welches bei jedem Versuche mit schmelzendem Schnee oder Eis umgeben wird. Das Differentialthermometer dient nur, um die Bedingung des „konstanten Druckes“ bei jedem Versuche

---

* Der untere Gummistopfen, welcher aufgeschlitzt ist, wird durch eine von oben in die Mantelröhre eingegossene Schicht von Wachs wasserdicht gemacht.

einzuhalten. Die außerordentliche Empfindlichkeit desselben * verleiht dem Luftthermometer die nötige Schärfe um $^1/_{100}$ von Graden anzugeben.

Die Röhrenleitungen des Luftthermometers sind zwar sehr eng, aber nicht kapillar. Das Volum des Röhrensystems von A bis „μ" und bis an den 0-Strich in B und C ist durch Auswägen mit Quecksilber gefunden worden (5,4265 g Hg) und ist fast genau gleich dem Volum der Röhrenleitung von λ bis γ (= 5,2202 g Hg).

Diese Äquivalenz der Volume der beiden Röhrenleitungen ist ein wichtiger Vorzug unseres Thermometers, weil dadurch eine sehr lästige Fehlerquelle (des „schädlichen Raumes") wegfällt.

Das Füllen des Apparates mit trockner Luft geschieht in folgender Weise. Das Quecksilberniveau in B und C wird auf den untersten Strich der Teilung gestellt, die Hähne a, c, d, e werden geschlossen und nur b offen gehalten, während die Luft im Apparate durch eine Luftpumpe evakuiert und A in einem Sandbade erhitzt wird. Nachdem man sich überzeugt hat, daß der Apparat vollkommen luftdicht ist, läßt man trockne Luft langsam eintreten. Dieselbe geht zuerst durch ein Kali-, dann ein Chlorcalcium- und ein Schwefelsäurerohr und schließlich in eine 2 m lange Röhrenleitung, welche Phosphorsäureanhydrid enthält. Während der Apparat noch luftleer ist, öffnet man d und e und läßt das Quecksilber in die Meßröhren bis oben hinaufsteigen. Dadurch wird die an der inneren Glaswand adhärierende Luft entfernt, welche sonst beträchtliche Fehler bei den Temperaturbestimmungen verursachen könnte. Vff. wiederholten sämtliche Operationen des Evakuirens etc. mehr als dreißigmal, sind aber überzeugt, daß man mit weit weniger Mühe denselben Zweck erreichen würde.

Zur Feststellung des 0-Punktes wurden beide Reservoirs A und D mit reinem Schnee und destilliertem Wasser umgeben. Dabei kommunizieren die Luftvolume in A und D noch mit der äußeren Luft, ersteres durch den Hahn b und die mit Phosphorsäure gefüllten Trockenröhren (die Schwefelsäure- und die Kaliröhre werden natürlich ausgeschaltet), letzteres durch die feine Öffnung der ausgezogenen Röhrenspitze bei „ε". Danach werden B und C mit Wasser von $+15^0$ umgeben und das Quecksilberniveau in beiden Röhren auf irgend einen beliebigen Strich eingestellt. Man kann diesen 0-Punkt nach Belieben wählen, je nachdem man das Thermometer für die Bestimmung hoher oder niedriger Temperaturen einrichten will. Die Vff. wählten als 0-Punkt den Strich 15 ccm am weiteren Rohre B und 1 ccm am engeren C. Die vorher entworfene Kalibrierungstabelle zeigte, daß das Luftvolum, welches bei 15^0 in den Meßröhren B und C (vom 0-Punkte der Teilung gerechnet bis zu den erwähnten Strichen) vorhanden war, 16,171 ccm betrug. Dieses Volum ** soll künftighin v_2 genannt werden.

$$v_2 = 16{,}71 \text{ ccm}.$$

Danach wird der Hahn a geöffnet und die Ruhelage der Schwefelsäure in E mit feinen Strichen bezeichnet. Alsdann wird der Hahn b zugedreht und die Spitze ε mit einer Stichflamme zugeschmolzen. Der äußere Luftdruck braucht nicht notiert zu werden. b wird fernerhin nur bei Reparaturen des Instrumentes geöffnet oder wenn man den 0-Punkt desselben zu verändern wünscht. Auch der Hahn a bleibt gewöhnlich geschlossen und wird nur am Ende jedes Versuches geöffnet.

Ausführung des Versuches.

Nachdem das Reservoir A der zu bestimmenden Temperatur ausgesetzt und D mit schmelzendem Eis umgeben worden ist, wird der Hahn d geöffnet und das Quecksilberniveau in B sinken gelassen, bis dasselbe etwas niedriger als in der Steigröhre F steht. Es ist dann ein kleiner Drucküberschuß in A und B vorhanden, welcher noch ausgeglichen werden muß. Die Quecksilberhöhe in B wird auf den nächsten Teilstrich mit Hilfe einer Lupe scharf eingestellt und c und d geschlossen, man öffnet den Hahn a und läßt aus C Quecksilber so lange ausfließen, bis das Gleichgewicht der Flüssigkeit im Differentialthermometer vollkommen hergestellt ist. Man kann sicher sein, daß die Ausdehnung der Luft unter ganz demselben Drucke wie bei der Bestimmung des 0-Punktes stattgefunden hat. Die Zunahme des Volums in B und C, nach der Kalibrierungstabelle korrigiert, soll mit v_3 bezeichnet werden. Die Temperatur des Wassers, welches B und C umspült, wird genau notiert, sie sei t'''. Diese Temperatur wird immer so gewählt, daß sie in der Nähe von $+15^0$ liegt. Die Vff. fanden es sogar zweckmäßig, das Wasser in dem Mantelrohre genau bei $+15^0$ zu halten. Es gelang dies leicht, indem sie bei einer Zimmertemperatur unter $+15^0$ arbeiteten und durch das Trichterrohr (in der Zeichnung ausgelassen) wärmeres Wasser dann und wann in das Mantelrohr eintreten ließen. Ein Rührer, wel-

* Es giebt vielleicht kein Instrument schärfer die kleinen Schwankungen des Luftdruckes an, als ein so eingerichtetes Differentialthermometer. In dieser Form wurde es von MENDELEJEFF bei seinen berühmten Arbeiten über die Ausdehnung der Luft eingeführt.

** Die Bestimmung des 0-Punktes muß, ganz wie bei einem Quecksilberthermometer, oftmals wiederholt werden, weil das Glas der Reservoirs A und D sich mit der Zeit zusammenzieht. Jedesmal, wenn Vff. den Siedepunkt des Wassers bestimmten, wurde auch sogleich danach die 0-Punktsbestimmung wiederholt. Nach der ersten Siedepunktsbestimmung wurde $v'' = 16{,}110$ ccm gefunden. Nach der zweiten und dritten hatte sich der 0-Punkt nicht geändert.

cher in demselben auf und ab bewegt werden kann, dient zur Erhaltung einer gleichmäßigen Temperatur im ganzen Rohre. Sogar als die Vff. die Genauigkeit eines GEISSLER'schen Quecksilberthermometers prüften, welches für Temperaturen von -7^0 bis -21^0 eingerichtet war, und zu diesem Zwecke bei einer Zimmertemperatur unter 0^0 arbeiteten, konnten sie (allerdings mit etwas Mühe) die Temperatur des Wassers in der Mantelröhre auf $+15^0$ halten, ohne größere Schwankungen als um $0{,}10^0$. Die Erhaltung einer Temperatur von $+15^0$ ist nicht nur deshalb vorteilhaft, weil dann die Luftvolume in B und C unter genau denselben Umständen, wie bei der 0-Punktsbestimmung gemessen werden, sondern vereinfacht auch im außerordentlichen Grade die

Berechnung des Resultates.

Die allgemeine Formel für die Berechnung der Versuche mit einem gewöhnlichen (offenen) Luftthermometer von REGNAULT nach dem Prinzip der Ausdehnung bei konstantem Drucke ist:

$$H\left[V_0 + v_1\,\frac{1+\beta(t_1-15^0)}{1+\alpha t_1} + v_2\,\frac{1}{1+\alpha 15^0}\right]$$
$$= H_1\left[V_0\,\frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + v_1\,\frac{1+\beta(t_1'-15^0)}{1+\alpha t_1'} + [v_2+v_3]\,\frac{1+\beta(t_3-15^0)}{1+\alpha t_3}\right].$$

H = die korrigierte Barometerhöhe bei der Feststellung des 0-Punktes des Instrumentes;
H_1 = die korr. Barometerhöhe bei dem Versuche;
V_0 = das Volum der Luft in dem Gefäße A bei 0^0;
v_1 = das Volum der Luft in der Röhrenleitung (= „der schädliche Raum" des Apparates);
t_1 = die Temperatur dieses Luftvolums (die Zimmertemperatur [?] während der Feststellung des 0-Punktes);
t_1' = die entsprechende Temperatur während des Versuches;
v_2 = das Volum der Luft in den Meßröhren bei der 0-Punktsbestimmung. Die Temperatur dabei war bei der Arbeit immer $+15^0$;
v_3 = der Zuwachs des Volums der Luft in den Meßröhren B und C durch die Ausdehnung der Luft in A von 0^0 bis x^0;
t_3 = die Temperatur der Luft in B und C bei dem Versuche;
x = die gesuchte Temperatur;
α = der Ausdehnungskoeffizient der Luft;
β = „ des Glases *.

Die Weitläufigkeit dieser Formel fällt bei diesem Instrumente beinahe ganz weg. 1. Der Apparat ist geschlossen und folglich dem Einflusse des äußeren Luftdruckes entzogen. Deshalb fallen die Quantitäten H und H_1, sowie die Klammern weg. 2. Die Quantitäten, welche v_1 enthalten, brauchen gar nicht bei der Berechnung berücksichtigt zu werden, weil der Einfluß der Temperaturschwankungen in der Röhrenleitung (der „schädliche Raum") sich hier eliminiert. Wenn z. B. die Zimmertemperatur t_1' (bei dem Versuche) größer ist als t_1 (bei der 0-Punktsbestimmung), so wird allerdings der Druck in der Röhrenleitung um ein weniges gesteigert, aber um genau ebensoviel muß auch der Druck in D wachsen, weil das Volum $\lambda\gamma$, welches ebenfalls derselben Veränderung der Zimmertemperatur ausgesetzt ist, auch an Druck zunimmt und dem Drucküberschusse jenseits μ entgegenwirkt. Darum sind die Volume der Röhrenleitungen zu beiden Seiten des Differentialthermometers gleich groß genommen.

Nach diesen Reduktionen wird die Formel:

$$\text{(I)}\qquad V_0 + v_2\,\frac{1}{1+\alpha .15^0} = V_0\,\frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + [v_2+v_3]\,\frac{1+\beta(t_3-15^0)}{1+\alpha t_3},$$

und wenn man, was nach der Erfahrung der Vff. ohne Schwierigkeit gelingt, mit Hilfe des Trichterrohres und des Rührers die Temperatur der Meßröhren B und C auch während des Versuches auf 15^0 hält, so daß $t_3 = +15^0$, so wird die Berechnung äußerst einfach:

$$V_0 = V_0\,\frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + v_3\,\frac{1}{1+\alpha .15^0}.$$

Setzt man:

$$\frac{1}{1+\alpha .15^0} = z;\quad \log z = 0{,}976\,727\,0-1,$$

so wird die Formel:

---

* Bei ihrem Apparate fanden die Vff. zwischen 0^0 und $99{,}5^0$ $\beta = 0{,}000\,029\,52$, der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers zu $0{,}000\,185\,3$ angenommen.

$$V_0\,(1+\alpha x) = V_0\,(1+\beta x) + v_8\,(1+\alpha x)z.$$
$$x[V_0(\alpha-\beta) - v_8\,\alpha z] = v_8 z.$$
$$x = \frac{v_8}{V_0\frac{(\alpha-\beta)}{z} - v_8\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

Und wenn die konstante Quantität:

$$\frac{V_0(\alpha-\beta)}{z} = k \text{ gesetzt wird, } \log k = 0{,}673\,669\,4-1,$$

so wird schliefslich:

$$x = \frac{1}{\frac{k}{v_8} - \alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

Das ist die einfache Formel, welche zur Berechnung der Versuche benutzt wird. Es ist dabei vorausgesetzt, dafs die Temperatur der Mefsröhren während des Versuches auf derselben Temperatur $= +15^0$, bei der die Kalibrierung und die 0-Punktsbestimmung stattgefunden, gehalten wird. Wenn das aus irgend einem Grunde nicht gethan wird, so mufs die Formel I angewandt werden. v_8 ist das direkt aus der Kalibrierungstabelle entnommene Volum, um welches sich die Luft in A von 0^0 bis x^0 unter konstantem Drucke ausgedehnt hat.

Bezüglich der Prüfung des Apparates sei auf das Original verwiesen.

Die Ausführung des Instrumentes wurde einst zwischen dem Vf. und dem jetzt verstorbenen Dr. Geissler in Bonn als gemeinsame Arbeit verabredet. Nach dem Tode Geissler's übernahm sein Nachfolger Franz Müller die Ausführung desselben. (Journ. prakt. Chem. **25.** 102—14. Ende Januar.)

Apparat zur Bestimmung des spez. Gewichtes von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte, von Rob. Schiff. Das Instrument, welches in Fig. 8 Taf. III abgebildet ist, besteht aus einem länglichen, etwa 7 ccm haltenden Glaskörper, der in eine Kapillarröhre ausläuft. Um den Inhalt der letzteren zu bestimmen, wird das Gefäfs bis zum Teilstriche Null bei 0^0 mit reinem destillierten Quecksilber gefüllt und gewogen, woraus sich unter Berücksichtigung des Gewichtes der verdrängten Luft der Inhalt berechnen läfst. Hierauf kühlt man das ganze Gefäfs durch Eintauchen im schmelzenden Schnee bis nahe zur Öffnung auf 0^0 ab und füllt genau 1,359 g reines Quecksilber nach. Da das spez. Gew. des Quecksilbers bei $0^0 = 13{,}59$ ist, so nimmt die eingeführte Menge genau $^1/_{10}$ ccm Raum ein. Das Ende des Quecksilberfadens wird mit 10 bezeichnet und die Röhre von 0—10 in zehn gleiche Teile geteilt, von denen jeder 0,01 ccm entspricht. Jeder dieser Abschnitte ist nochmals in 5 Teile geteilt, so dafs ein Teilstrich 0,002 ccm entspricht, man also bequem noch 0,001 ccm abschätzen kann. Ein solches Instrument wurde dem Vf. in vorzüglicher Ausführung von der Firma Geissler in Bonn geliefert. — Über die Ausführung der spez. Gewichtsbestimmung sei hiermit auf das Original verwiesen.

Es sei bemerkt, dafs der Vf. die Dichten folgender Körper beim Siedepunkte bestimmte; Essigäther, Chloroform, Amylbromid, Allylsenföl, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Benzylchlorid, Epichlorhydrin, Benzol, Toluol und Xylol. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2761—71. 9. Jan. [8. Dez. 1881.] Modena.)

Kompressionspumpe für Gase, von Cailletet. Bei dieser Pumpe (Fig. 9 Taf. III) ist der schädliche Raum ganz beseitigt dadurch, dafs man den Kolben mit Quecksilber bedeckt. Der Kolben A wird durch einen Balancier in den Cylinder B getrieben, durch die Lederdichtung a und b und durch das auf den Kolben gegossene Quecksilber wird jedes Entweichen der Gase verhütet. Der Stahlhahn R vertritt das Ventil; er wird durch einen selbstthätigen Mechanismus geöffnet und geschlossen. Das Gas tritt durch die Röhre O ein. Bei jedem Hub wird ungefähr $^1/_8$ l Gas gefafst. Es lassen sich demnach leicht in einer Stunde 4—500 g flüssige Kohlensäure oder flüssiges Stickoxydul erhalten. Wenn das über dem Quecksilber befindliche Gas genügend komprimiert ist, öffnet es das Hartgummiventil S und wird durch die Röhre TT in ein daran gelötetes biegsames Kupferrohr und aus diesem in einen Rezipienten getrieben. Eine zweite ähnliche Röhre, welche in der Figur nicht dargestellt ist, verbindet den Apparat mit einem Metallmanometer, wodurch sich der Druck annähernd bestimmen läfst. Zum Dichten des Kolbens benutzt Vf. Vaseline; wenn man grofse Mengen Gas aufbewahren will, so sind Flaschen aus Eisen unpraktisch. Vf. benutzt hierzu ein Bündel von Metallröhren, welche mit einander verbunden sind und 4 l fassen. In dieser Weise lassen sich ohne Gefahr Gase unter einem Drucke von mehreren hundert Atmosphären aufbewahren. Eine solche Pumpe funktioniert im Laboratorium der Ecole Normale zu Paris seit drei Monaten mit sehr gutem Erfolge. Sie giebt mit Leichtigkeit grofse Mengen flüssige Kohlensäure und flüssiges Stickoxydul. (C. r. **94.** 623—26. [6.*] März.)

Zur Aschenbestimmung, von Dr. F. M. (Fig. 11 Taf. III). Wer häufig Aschenbestimmungen von Mehl, Wein, Bier, Extrakten etc. zu machen hat, wird wissen, wie zeit- und gasraubend diese Arbeit ist. Über gewöhnlicher Spiritusflamme läßt sich die Veraschung kaum, selbst durch Zusatz von salpetersaurem Ammoniak, ausführen. Da sehr oft die Aufgabe derartiger Analysen an den Vf. herantritt, so ist er auf folgende Methode gekommen. Er leitet auf den vorher verkohlten Rückstand Sauerstoff und bedient sich hierzu des abgebildeten, sehr einfachen Apparates. Mit Hilfe desselben läßt sich die ganze Arbeit in verhältnismäßig kurzer Zeit ausführen. Der Apparat besteht aus einem Reagiercylinder *A*, auf dessen Boden sich eine Mischung von chlorsaurem Kali und Braunsteinpulver befindet. Der obere Teil des Cylinders ist mit Glaswolle gefüllt, um ein Überstäuben zu verhindern. Mittels der Röhre *B* wird der Sauerstoff durch den durchbohrten Deckel in den Porzellantiegel geleitet. Bei der Einäscherung erhitzt man zuerst den Tiegel bis zum schwachen Glühen, nach kurzer Zeit auch den Reagiercylinder: sobald Sauerstoff übertritt, beginnt ein heftiges Erglühen und die Asche ist sehr bald so weiß gebrannt, daß sie nach dem Abkühlen unter dem Exsiccator direkt gewogen werden kann. (Pharm. C.-H. **23.** 188. 27. April.)

Apparat zur Herstellung von Wasserstoff, von E. Egasse. (Fig. 12 Taf. III). Der Vf. preßt mittels einer Pumpe *b* in den mit Manometer *c* versehenen Behälter *A* Luft ein, welche durch das Rohr *a* auf die im Behälter *d* befindliche Salzsäure drückt und diese durch Rohr *n* in das mit Manometer und Sicherheitsventil versehene, mit Zink beschickte Gefäß *e* treibt. Der entwickelte Wasserstoff tritt durch die Röhre *f* in das Waschgefäß *g*, dann durch das Rohr *o* in den Reinigungsbehälter *h*, um von hier aus weiter verwendet zu werden. (Österr. Pat. v. 13. Aug. 1880; Pol. J. **244.** 54. Anf. April.)

Darstellung von arsen- und selenfreier Schwefelsäure aus Sodarückständen, von H. Bornträger. (D. P. 15757 vom 8. März 1881.) Fig. 13 Taf. III. Das Druckfilter *A* wird durch das Mannloch *e* mittels des Trichters *l* mit Sodarückständen des Leblanc'schen Verfahrens bis zu ein Drittel der Höhe angefüllt; der Siebboden *f* ist mit einem starken Filtertuche bedeckt. Das Druckfilter wird sodann durch Wasserrohr *a* zu zwei Drittel der Höhe mit Wasser gefüllt, während alle übrigen Hähne des Apparates zu schließen sind. Nach der Füllung wird das Mannloch *e* geschlossen und durch Rohr *b* der volle Dampfdruck eines Kessels auf den Inhalt des Druckfilters ausgeübt. Zeigt das Manometer bei *c* 5 bis 6 Atm. Druck an, so öffnet man den Hahn des Rohres *g* und läßt die gelbe Schwefellauge in den Behälter *B* einfließen, wo dieselbe mit gemahlenen angefeuchteten Kiesabbränden mittels des Rührwerkes *H* gemischt wird. Man läßt so lange Lauge in *B* einfließen, bis eine filtrierte Probe der Mischung gelb gefärbt, also die Absorption beendet ist. Nun öffnet man den Hahn am Behälter *B* und läßt den schwarzen Schlamm durch die Hähne des Rohres *i* in die Trichter *C*, *D*, *E* und *F* einfließen, welche am Boden durchlöchert und mit einem Tuche bedeckt sind, um die Masse abtropfen zu lassen. Nach erfolgter Abtropfung kippt man die Trichter mittels der Kippvorrichtung *L* um, wodurch deren Inhalt in den inzwischen entleerten Behälter *G* fällt, von wo er in eine mäßig warme Abteilung eines Kiesofens gebracht wird, um dort zuerst getrocknet zu werden. Das anhängende Wasser gelangt so als Dampf in die Bleikammern. Ist die Masse trocken, in welchem Zustande sie 15—20 p. c. Schwefel enthält, so stößt man sie in eine heiße Ofenabteilung, wo sie in 1—2 Std. völlig abbrennt und den Bleikammern von Arsen und Selen freie Schwefligsäure zuführt. Die abgeröstete Masse kann sofort wieder in Behälter *B* zurückgebracht werden, um neuen Schwefel zu absorbieren. Die ausgelaugten Rückstände werden aus dem Filter *A* durch das Mannloch *d* entfernt. (Pol. J. **243.** 151—53. Ende Jan.)

Inhalt: Baubigny, Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nickel- und Eisensalze 418. — Bellamy, F., Sicherheitsrohr für Gasentwickelungsappar. 420. — Bornträger, H., Darst. von arsen- und selenfreier Schwefels. aus Sodarückständen 432. — Cailletet, Kompressionspumpe für Gase 431. — Casamajor, P., Neuer Filtrierapparat 419. — Chancel, G., App. zur Best. des spez. Gew. der Gase 424. — Cross, C. F., und E. J. Bevan, App. zur Best. der Schmelzpunkte 424. — Dunn, J. T., Geschichte der Oxyde des Mangans 418. — Egasse, E., App. zur Herst. von Wasserstoff 432. — Eisenmann, R., Reinig. von Spiritus durch Ozon 427. — Fresenius, R., Best. fremder Elemente im Werkkupfer 419. — Goldschmidt, H., und V. Meyer, App. zur Gasdichtebest. 423. — Haas, B., Best. der schwefligen Säure im Wein 427. — Hager, H., Einf. Kolorimeter 422; Mikroskop. Prüfung des Honigs 422. — Haswell, A., Volumetr. Best. des Quecksilbers mit Kaliumpermanganat 419. — Hempel, W., App. zur Best. des Stickoxydulgases 425. — Jorissen, A., Abscheid. kleiner Mengen Nickel 418. — Krutwig, J., Nachw. von Spuren Silber im Bleiglanze 419. — Lamprecht, H., u. G. Hirdes, Tropfenzähler 428. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheid. des Galliums 418. — Liebermann, L., App. zur Best. des Schmelzp. leichtflüss. Metalle 420. — M., Dr. F., Zur Aschenbest. 432. — Millot, A., Elektrolyt. Best. des Zinks in Mineralien 418. — Pettersson, Luftthermometer 428. — Richardson, Cl., Trennung und Best. von Kali und Natron in Pflanzenaschen etc. 417. — Riche, A., App. zur elektrol. Best. der Metalle 419. — Schellhammer, H., App. zur Gasanalyse 424. — Schiff, R., App. zur Best. des spez. Gew. von Flüssigk. bei ihrem Siedep. 431. — Schimmel, Fr., Wasserbad mit konstantem Niveau 422. — Stolba, Fr., Rascher Nachweis von Magnesia in Kalksteinen und Wässern 417. — Stone, Flußmittel für das Probieren basischer Silbererze 419. — v. Wroblewski, S., Zusammens. des Kohlensäurehydrates 420.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 28. Chemisches 12. Juli 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Victor Steudel, Über *Transpiration von Dämpfen.* (WIED. Ann. **16.** 369—94. Anf. Juni. Tübingen.)

L. Meyer, *Transpiration von Dämpfen.* (WIED. Ann. **16.** 394—98. Anf. Juni. Tübingen.)

D. Tommasi, Über die *chemische Arbeit der galvanischen Säule.* JOULE und FAVRE haben gezeigt, daſs die Kraft der VOLTA'schen Säule in einer intimen Beziehung zu der Wärme steht, welche durch die chemischen Reaktionen der Säule selbst entwickelt wird, und daſs eine ganze Reihe von Fragen bezüglich der elektrischen Ströme geradeso behandelt werden kann, als wenn es sich um thermische Probleme handelte. Hiernach würde die elektromotorische Kraft einer Säule proportional der durch chemische Vorgänge entwickelten Wärmemenge sein, und wenn man diese Wärmemenge kennt, so würde man auch die Arbeit finden können, welche die Säule zu leisten fähig ist. FAVRE hat indessen auch gezeigt, daſs die während der Elektrolyse durch Verbrennung des Wasserstoffs auftretende Wärmemenge in den Strom überführbar oder nicht überführbar ist, je nach der Natur der Verbindung, welche den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff liefert. So sind z. B. von den 131 cal, welche durch ein Wasserstoffsuperoxyd-Salzsäureelement entwickelt werden, nur 41,6 cal überführbar, und nur diese würden die Energie der Säule repräsentieren. FAVRE hat ferner gefunden, daſs die 39 cal, welche bei der Umwandlung des Zinks in Zinksulfat in einem einfachen Zinkplatinelement nur 29,8 cal überführbar sind; es bleiben demnach 9 cal im Innern des Elementes.

Vf. hat zuerst diesen letzteren Fall genauer untersucht und sich dann zu dem Studium von Elementen mit zwei Flüssigkeiten gewendet.

Ein Element von Zink-Platin mit verdünnter Schwefelsäure würde nach der zuletzt zitierten Angabe von FAVRE eine Energie besitzen, welche 29,8 cal entspricht. Zwei Elemente hätten demnach $29{,}8 + 29{,}8 < 69$ cal; nun aber hat der Vf. gefunden, daſs die Zersetzung des Wassers dadurch bewirkt wird, was auch, wenn alle 39 cal in den Strom übertragbar wären, der Fall sein muſs, denn $39 + 39 > 69$ cal. Wenn das Voltameter mit HCl angesäuert ist, so findet die Zersetzung des Wassers leichter statt, was sich auch leicht voraussehen läſst, da die Elektrolyse der verdünnten Chlorwasserstoffsäure 66 cal statt 69 cal absorbiert; aber selbst in diesem Falle könnte nach FAVRE keine Zersetzung stattfinden, denn $29{,}8 + 29{,}8 < 66$ cal.

Ersetzt man bei diesen Versuchen die Platinplatten der beiden Elemente durch gut ausgeglühte Graphitplatten, was nach dem oben Entwickelten die chemische Wirkung der Säule in keiner Weise ändern kann, so ist die Zersetzung ebenfalls sehr lebhaft. Ebenso tritt Zersetzung ein, wenn man ein Zink-Platinelement mit einem Zink-Kohlenelement verbindet. Durch Anwendung von Retortenkohle mit groſser Oberfläche wird das Wasser mit unverhältnismäſsig gröſserer Energie zersetzt.

Nach FAVRE dürfen zwei Zink-Platinelemente mit Salzsäure das Wasser nicht zersetzen, wenn dasselbe mit Schwefelsäure, dagegen wohl, wenn es mit Salzsäure angesäuert

ist, denn in ersterem Falle hat man 33,4 + 33,4 < 69 cal und im zweiten 33,4 + 33,4 > 66 cal. In der That wird beides durch den Versuch bestätigt. Dagegen zersetzen zwei Zink-Graphit-, und besser noch zwei Zink-Retortenkohlepaare das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser lebhaft, dasselbe ist der Fall mit einem Zink-Kohle- und Zink-Platinpaar, obwohl die Wirkung schwächer ist. In dem einen wie im anderen Falle läfst sich diese Zersetzung nach FAVRE nicht erklären, wohl aber auf Grund der thermischen Daten, denn 34,2 + 34,2 + 1,4 > 69 cal (Vf. nimmt an, dafs 1 Mol. amalgamiertes Zink in Kontakt mit Salzsäure 0,7 cal mehr entwickelt, als 1 Mol. reines Zink in Berührung mit Schwefelsäure).

Ein Zink-Platinelement mit verdünnter Bromwasserstoffsäure würde nach FAVRE 35,9 cal entwickeln, von denen aber nur 29,9 cal in den Strom überführbar sind. Infolgedessen dürften zwei solche Elemente Wasser, welches mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure angesäuert ist, nicht zersetzen, denn im ersten Falle würde man 29,9 + 29,9 < 69 cal und im zweiten Falle 29,9 + 29,9 < 66 cal haben. Der Versuch zeigt, dafs wenn das Voltameter mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, die Zersetzung beginnt, aber bald wieder aufhört. Noch deutlicher ist die Zersetzung mit Zink-Kohle- und Zink-Platinelement, und noch besser mit zwei Zink-Kohleelementen. Wird das Voltameter mit verdünnter Salzsäure gefüllt, so tritt die Zersetzung ebenfalls, und zwar noch leichter ein. Endlich wird auch verdünnte Bromwasserstoffsäure elektrolysiert unter Abscheidung von Brom an der positiven Elektrode, welches sich mit dem Platin verbindet. Dies erklärt sich leicht, weil 2 Mol. Bromwasserstoff 59 cal bei der Zersetzung absorbieren, während 1 Mol. Wasser 69 cal absorbiert; es wird aber stets diejenige Verbindung vorzugsweise zersetzt, welche die wenigste Wärmemenge verlangt. (C. r. **94.** 1407—10. [22.*] Mai.)

D. Tommasi, *Einfluſs der positiven Elektrode auf die chemische Arbeit der galvanischen Säule.* Bei seinen Untersuchungen über die Elektrolyse hat Vf. gezeigt, dafs die elektromotorische Kraft eines Elementes variiert, je nachdem die positive Elektrode aus Platin oder aus Kohle ist. Ein Element z. B., welches für sich unfähig ist, Wasser oder eine Salzlösung zu zersetzen, obgleich die durch dasselbe entwickelten Wärmemengen gröfser sind als die durch die Zersetzung des Elektrolyten absorbierten, wird sofort fähig, die Zersetzung zu bewirken, wenn seine positive Elektrode nicht aus Platin, sondern aus Kohle ist. Auch diese Untersuchung hat der Vf. mit anderen Elementen fortgesetzt. Ein Magnesium-Platinelement mit verdünnter Schwefelsäure müfste nach den thermischen Daten das Wasser zersetzen, denn durch Einwirkung von Magnesium auf Schwefelsäure werden 112 cal entwickelt, während die Zersetzung von H_2O: 69 cal verlangt, und trotzdem findet keine Zersetzung statt. Das gleiche ist der Fall, wenn man statt Platin Kupfer oder Silber nimmt; wohl aber tritt Zersetzung ein, wenn man die positive Elektrode aus Graphit oder Retortenkohle macht. Nach BERTHELOT zersetzen zwei Zink-Platin-Schwefelsäureelemente eine wässerige Lösung von Kaliumsulfat nicht. Durch Anwendung von zwei Zink-Kohle-Elementen mit verdünnter Schwefelsäure hat Vf. die Zersetzung unter starker Gasentwickelung an beiden Platinelektroden und mit Transport der Säure zur positiven Elektrode und der Base zur negativen bewirken können. Nach BERTHELOT sind mindestens 103 cal zur Elektrolyse einer Lösung von Kaliumsulfat nötig, während der Vf. dieselbe schon durch 76 cal und durch noch weniger bewirkt hat, denn sie tritt schon mit zwei Zink-Kohle-Elementen und verdünnter Salzsäure, also mit 69,8 cal ein. Ein einziges Zink-Kohlepaar mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt die Lösung, wenn die Elektrode des Voltameters aus Kupfer, nicht aber, wenn sie aus Silber ist.

Vf. hat verschiedene Salze in dieser Weise elektrolysiert. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Die Salzlösungen enthielten überschüssiges Salz. Die Platindrähte des Voltameters waren 0,4 mm dick und tauchten 0,3—0,4 m tief in die Flüssigkeit. Die Kohlen waren dünne Stäbchen von sibirischem Graphit oder Retortenkohle, zuvor rotglühend erhitzt und in einem geschlossenen, Stickstoff oder besser noch Kohlensäure enthaltenden Ballon abgekühlt. Um gute Resultate zu erhalten, mufs man die Kohle oder den Graphit wenigstens 6 Stunden lang in Berührung mit der Kohlensäure lassen. Die Gegenwart dieses Gases in den Poren der Kohle hat keinen anderen Zweck, als die Polarisation zu verlangsamen und infolge dessen die Wirkung intensiver und länger dauernd zu machen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zwei Zink-Kohle-Elemente mit verdünnter Schwefelsäure = 77,4 cal zersetzen folgende Salzlösungen. (Die dabei angegebenen cal sind die, welche nach BERTHELOT zur Elektrolyse nötig sind.)

Magnesiumsulfat (Gasentwickelung an beiden Elektroden) . . . . 108 cal
Zinksulfat (negative Elektrode: Zink. Positive Elektrode: Sauerstoff) . 114 „
Kadmiumsulfat (negative Elektrode: Kadmium. Pos. Elektrode: Sauerstoff) 92 „ *
Kupfersulfat (negative Elektrode: Kupfer. Positiv. Elektrode: Sauerstoff) 65 „.

Zwei Zink-Platin-Elemente mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen das Kupfersulfat ebenfalls; aber ein Zink-Platin-Element plus einem Regnault'schen Elemente zersetzen es nicht, während ein Zink-Kohle-Element plus einem Regnault'schen Elemente Zersetzung bewirken.

Mangansulfat (negative Elektrode: H und Mn. Positive Elektrode: MnO_2, aber kein O) . . . . 116,1 cal **

Mit drei Zink-Kohle-Elementen beobachtet man aufserdem noch eine Sauerstoffentwickelung auf der negativen Elektrode. Mit einem einzigen Elemente tritt Zersetzung ein, aber sehr schwach.

Ferrosulfat (negative Elektrode: H und Fe. Positive Elektrode: nichts) 116,1 cal.

Der Sauerstoff wurde durch SO_4Fe absorbiert. Ein einziges Zink-Kohle-Element genügt, das Ferrosulfat zu zersetzen, aber in diesem Falle findet an der negativen Elektrode nur Wasserstoffentwickelung, aber keine Eisenabscheidung statt.

Chlorkalium (negative Elektrode: H und Base. Positive Elektrode: wenig oder gar keine Gasentwickelung) . . . . 92 cal.

Die Flüssigkeit am positiven Schenkel des Voltameters färbt sich gelb, rötet zuerst und entfärbt dann blaues Lackmuspapier.

Bromkalium (negative Elektrode: H und Base. Positive Elektrode: Brom) 80 cal.

Die Gelbfärbung am positiven Schenkel kann entweder von unterbromiger Säure oder auch von einem Perbromid herrühren, wie schon Berthelot gezeigt hat.

Jodkalium (negative Elektrode: Wasserstoff und Base. Positive Elektrode: Jod) . . . . 54 cal.

Ein Zink-Kohle-Element zersetzt das Jodkalium unter Abscheidung von Jod an der positiven Elektrode und Wasserstoffentwickelung an der negativen Elektrode. Ein Zink-Platin-Element mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls. Nach Berthelot würde ein Zink-Platin-Element das Jodkalium nicht zersetzen können. Es ist wahrscheinlich, dafs Berthelot eine zu verdünnte Lösung von Jodkalium angewendet hat und in diesem Falle mufs die Elektrolyse weniger leicht eintreten, denn das Jodkalium absorbiert, um sich zu zersetzen, weniger cal als das Wasser, und infolge dessen wird seine Zersetzung um so leichter eintreten, je konzentrierter seine Lösung ist. Ein Salz, welches bei seiner Zersetzung mehr cal absorbiert als das Wasser würde sich umgekehrt verhalten, z. B. das Kaliumsulfat. Auf diese Frage wird Vf. in einer späteren Untersuchung zurückkommen. (C. r. **94.** 1521—23. [5.*] Juni.)

W. H. Perkin, Über das *Rotationsvermögen chemischer Substanzen unter dem Einflusse des Magnetismus.* Dieser Gegenstand ist schon von De la Rive, Becquerel etc. studiert worden, ohne dafs sich dabei eine bestimmte Relation zwischen der chemischen Zusammensetzung und deren Rotationsvermögen unter dem Einflusse des Magnetismus hergestellt hätte. Vf. hat neue Versuche in dieser Richtung angestellt. Der Apparat war ähnlich konstruiert wie der, dessen sich Becquerel bediente. Die an beiden Enden geschlossenen Röhren wurden in die durchbohrten Armaturen eines Elektromagnetes eingeschoben. Bei der Berechnung der Resultate auf Längeneinheit zeigte sich eine Übereinstimmung mit den von De la Rive und Becquerel erhaltenen Zahlen, also ebenfalls keine Relation zur chemischen Zusammensetzung. Es liefs sich indes als wahrscheinlich annehmen, dafs, wenn man dafür die Längeneinheit der gasförmigen Substanzen substituierte, bessere Resultate erhalten werden konnten. Direkte Versuche mit Gasen mufsten an der Schwierigkeit der Ausführung scheitern; doch kann man die Resultate

* Damit Sauerstoff am positiven Pol und ein Kadmiumniederschlag am negativen Pol auftritt, würden nach Berthelot 147 cal nötig sein.

** Nach Berthelot würde durch die Zink-Platin-Elemente (116,1 cal) Elektrolyse, aber keine Ablagerung von Mangan an der negativen Elektrode bewirkt werden.

der mit flüssigen Körpern ausgeführten Beobachtungen auch auf solche Längen von Flüssigkeiten berechnen, welche durch Kondensation der Längeneinheit ihrer Gase erhalten werden. Mit anderen Worten: man braucht hierzu nur die Molekulargewichte zu Grunde zu legen und die notwendigen Korrekturen für die Dichtigkeiten auszuführen. Dies wird erreicht durch Anwendung der Formel $\frac{r \times mw}{d}$, wo r die beobachtete Rotation, mw das Molekulargewicht und d die Dichtigkeit ist. Hat man diese Rechnung für eine Substanz, sowie für diejenige, welche zur Vergleichung dient (Wasser) ausgeführt, so wird der Molekularkoëffizient der magnetischen Rotation (M. R. V.) oder kürzer: das Molekular-Rotationsvermögen durch Division der ersten Zahl durch die zweite erhalten. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate zeigen, daſs das magnetische Molekular-Rotationsvermögen der chemischen Zusammensetzung folgt. Es ergab sich:

	M. R. V.	Differenz für CH_2
Wasser	1,00	
Methyljodid	9,07	1,12
Äthyljodid	10,19	1,20
Propyljodid	11,39	2,0
Amyljodid	13,4	
Methylalkohol	1,62	1,06
Äthylalkohol	2,68	
Propylalkohol	3,74	1,06
Butylalkohol	4,88	1,14
Amylalkohol	6,00	1,12

Eine Probe mit Amylen, C_5H_{10}, ergab die Zahl 5,7, die sehr nahe mit 5,5 (5 × 1,1) übereinstimmt. Isomere und metamere Körper zeigen eine unbedeutende Differenz. Der Vf. wird die Versuche mit Körpern aus der aromatischen Reihe fortsetzen. (Chem. N. **45**. 230. 26. [18.] Mai. London. Chem. Soc.)

J. M. Crafts, Über die *Depression des Nullpunktes bei den Quecksilberthermometern*. (C. r. **94**. 1298—1301. [8.*] Mai.)

2. Allgemeine Chemie.

Edwin Johanson, Über *Aufbewahrung von Kautschukgegenständen*. Vf. erhielt gute Resultate, wenn er die Kautschukgegenstände in ein luftdicht verschlieſsbares Glas brachte und dazu ein kleines, mit etwas Ammoniakflüssigkeit gefülltes Glasröhrchen gab, dessen oberes Ende zu einer feinen offenen Spitze ausgezogen war. (Pharm. Ztschr. für Ruſsl. **22**. 328—29. 2. Mai.)

H. Schröder, *Fernere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraktion flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Konstitution*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 994 bis 98. 8. Mai. [22. April.] Karlsruhe.)

J. Dewal, Über die *Entwickelung der Lehre von der Dissociation*. Vortrag, gehalten in der Chemical Society zu London. (Chem. News **45**. 204—6. 12. [4.] Mai. London, Chem. Soc.)

L. Cailletet, Über die *Anwendung verflüssigter Gase, insbesondere des Äthylens, zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen*. Das Äthylen wird bei +10° durch einen Druck von 60 Atm. flüssig, bei +8°, resp. +4 und +1° sind dazu 56, resp. 50 und 45 Atm. nötig. Sein kritischer Punkt ist +13°, während der der Kohlensäure +31° entspricht. Dieses Verhalten hat den Vf. veranlaſst, zu versuchen, ob man durch Äthylen nicht vielleicht noch stärkere Kälte erzeugen könne als die, welche dem Siedepunkt des Stickoxyduls entspricht. Um die Temperaturen zu vergleichen, bediente sich Vf. eines Thermometers mit arbiträrer Skala, welches mit Schwefelkohlenstoff gefüllt war.

Den Gang desselben hat er durch besondere Versuche festgestellt; man konnte —105° nachweisen, indem man es in flüssiges Äthylen taucht, während die Temperatur des Stickoxyduls —88° beträgt. Das Äthylen wurde auf gewöhnliche Weise aus Alkohol und Schwefelsäure erzeugt und gereinigt. Es konnte mit Hilfe des vom Vf. konstruierten bekannten Apparates ohne besondere Schwierigkeiten verflüssigt werden, aber die Anwendung dieser Flüssigkeit stieſs auf besondere Schwierigkeiten, denn als man es versuchte, es aus den Kondensationsgefäſsen herauszulassen, geschah es, daſs man keine Spur von Flüssigkeit erhielt. Der Vf. lieſs es deshalb durch eine kapillare Kupferröhre aus dem Rezipienten in eine dünne Glasröhre eintreten, die mit einer Kältemischung von —25° bis —30° umgeben war. Auf diese Weise destillierte ein Teil in das abgekühlte

Glas und bildete eine vollkommen klare Flüssigkeit; die Flüchtigkeit derselben ist so grofs, dafs es schwierig ist, damit zu arbeiten. Wenn man dagegen das flüssige Äthylen aus dem Kondensationsgefäfs durch Öffnen des Hahnes in der Weise ausfliefsen läfst, dafs die Tropfen unmittelbar mit dem abzukühlenden Apparat in Berührung kommen, so erleidet man keinen Verlust an Flüssigkeit und bewirkt noch die Temperaturerniedrigung dazu, welche infolge der Ausdehnung des nicht kondensierten Gases eintritt. Die Anordnung des Apparates ist folgende: Auf einem eisernen Gestelle wird der Rezipient, welcher das flüssige Äthylen enthält, aufgestellt, so dafs seine Öffnung nach unten gerichtet ist. Diesen versieht man mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre von 5—6 mm Durchmesser. Öffnet man den Hahn, so wird die Flüssigkeit mit mäfsiger Geschwindigkeit auf den abzukühlenden Apparat herabgedrückt. (C. r. **94**. 1224—26. [1.*] Mai.)

F. M. Raoult, *Erstarrung von wässrigen Lösungen organischer Substanzen.* Die Versuche wurden mit denselben Apparaten ausgeführt wie die früheren über Alkoholgemische (**80**. 595. 791). Die Lösung wurde fortwährend geschüttelt, während man die Temperatur bis auf einige Zehntelgrade unter den Erstarrungspunkt erniedrigte. Darauf brachte man eine kleine Menge derselben Flüssigkeit in bereits erstarrtem Zustande hinein, worauf die Übersättigung sofort aufhörte, und das Thermometer bis auf den normalen Erstarrungspunkt stieg. Hier blieb es, besonders wenn die Flüssigkeit verdünnt war, mehrere Minuten konstant, worauf die Temperatur von neuem sank. Es giebt demnach ein Minimum der Erniedrigung unter 0°, und dieses Minimum nimmt der Vf. als den Erstarrungspunkt an. Für dieselbe Lösung liefs sich dieser Punkt durch wiederholte Versuche bis auf $^{1}/_{100}{}^{0}$ genau feststellen. Bei den früheren Versuchen hat Vf. gefunden, dafs bei Alkoholgemischen, welche nicht mehr als 1 Äq. Substanz in 1 kg enthalten, die Erniedrigung des Erstarrungspunktes proportional der in einer konstanten Wassermenge gelösten Alkoholmenge ist. Er hat sich überzeugt, dafs dies bis jetzt auch für Lösungen von Methylalkohol, Ameisensäure, Weinsäure und Zucker gilt. Man kann demnach annehmen, dafs das von Blagden aufgestellte Gesetz für die Mineralsalze auch für verdünnte Lösungen organischer Substanzen gilt, und dafs man sich desselben bedienen kann, um die mit verdünnten Lösungen beliebiger Konzentration erhaltenen Resultate auf 1 g und dann auf 1 Äq. Substanz für 100 g Wasser zu berechnen. In allen Fällen, wo die Löslichkeit ausreichend war, hat Vf. mit Lösungen gearbeitet, welche 1 Äq. Substanz in 1 kg Wasser enthielten. (S. die Tabelle auf nächster Seite.)

Die 29 Körper, welche in dieser Tabelle vorkommen, wurden in bezug auf ihre Löslichkeit, ihre chemische Funktion, ihre Konstitution und ihr Molekulargewicht so verschieden als möglich ausgewählt. Die Erniedrigungen des Erstarrungspunktes durch 1 g Substanz in 100 g Wasser variieren deshalb auch ganz bedeutend bis zu einem Verhältnis von 1 : 20. Trotzdem ist das Produkt aus dem Molekulargewicht und dieser Temperaturerniedrigung nahezu konstant, indem es höchstens zwischen 17 und 20 schwankt. Man kann demnach sagen, dafs die Moleküle der verschiedenen organischen Substanzen, in der gleichen Menge Wasser gelöst, nahezu die gleiche Erniedrigung des Erstarrungspunktes bewirken. Dies scheint anzudeuten, dafs in den meisten Fällen die Moleküle der organischen Verbindungen durch den Akt der Lösung einfach auseinandergerückt und in denselben Zustand versetzt werden, und dafs sie dann auch den gleichen Einflufs auf die physikalischen Eigenschaften des Wassers ausüben. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Lösungen organischer Körper gewinnt hierdurch eine grofse praktische Wichtigkeit. Sie kann dazu dienen, die Reinheit der Körper, den Titer ihrer Lösungen und die langsamen Veränderungen, welche letztere erleiden, zu erkennen. Die wichtigste Anwendung aber dürfte die zur Bestimmung des Molekulargewichtes sein für alle diejenigen Fälle, wo eine Messung der Dampfdichte unmöglich ist. Wenn es sich darum handelt, von mehreren multiplen Molekulargewichten eins auszuwählen, so wird man dasjenige nehmen, welches mit der durch 1 g Substanz bewirkten Erniedrigung des Erstarrungspunktes ein Produkt giebt, welches derZahl 18,5 so nahe wie möglich ist.

Folgendes sind die Resultate:

Substanz	Formel	Molekulargew.	Erniedrigung des Erstarrungspunktes durch 1 g Substanz in 100 g Wasser	Produkt aus dem Molekulargewichte und der Temperaturerniedrigung durch 1 g Substanz
Methylalkohol .	$C_2H_4O_2$	32	—0,541°	17,3
Äthylalkohol . .	$C_4H_6O_2$	46	0,376	17,3
Butylalkohol . .	$C_8H_{10}O_2$	74	0,232	17,2
Glycerin . . .	$C_6H_8O_6$	92	0,186	17,1
Mannit	$C_{12}H_{14}O_{12}$	182	0,099	18,0
Invertzucker . .	$C_{12}H_{12}O_{12}$	180	0,107	19,3
Milchzucker . .	$C_{24}H_{24}O_{24}$	360	0,050	18,1
Rohrzucker . .	$C_{24}H_{22}O_{22}$	342	0,054	18,5
Salicin	$C_{26}H_{18}O_{14}$	286	0,060	17,2
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	94	0,165	15,5
Pyrogallol . . .	$C_{12}H_6O_6$	126	0,129	16,3
Chloralhydrat . .	$C_4HCl_3O_2 + H_2O_2$	165,5	0,114	18,9
Aceton	$C_6H_6O_2$	58	0,294	17,1
Ameisensäure . .	$C_2H_2O_4$	46	0,419	19,3
Essigsäure . . .	$C_4H_4O_4$	60	0,317	19,0
Buttersäure. . .	$C_8H_8O_4$	88	0,212	18,7
Oxalsäure . . .	$C_4H_2O_8 + 2H_2O_2$	126	0,182	22,9
Milchsäure . . .	$C_6H_6O_6$	90	0,213	19,2
Äpfelsäure . . .	$C_8H_6O_{10}$	134	0,139	18,7
Weinsäure . . .	$C_8H_6O_{12}$	150	0,130	19,5
Citronensäure . .	$C_{12}H_8O_{14} + H_2O_2$	210	0,092	19,3
Äther	$C_8H_{10}O_2$	74	0,224	16,6
Essigäther . . .	$C_8H_8O_4$	88	0,202	17,8
Cyanwasserstoffs.	HNC_2	27	0,718	19,4
Acetamid . . .	$C_4H_7NO_2$	59	0,301	17,8
Harnstoff . . .	$C_4H_4N_2O_4$	60	0,286	17,2
Ammoniak . . .	NH_3	17	1,117	19,9
Äthylamin . . .	C_4H_7N	45	0,411	18,5
Propylamin . . .	C_6H_9N	59	0,312	18,4

(C. r. **94.** 1517—19. [5.*] Juni.)

H. Kolbe, Über die *Konstitution des Isatogensäureäthers.* Bemerkung gegen BAEYER in bezug auf eine Stelle in dessen Abhandlung: „Über die Verbindungen der Indigogruppe" in den Ber. Chem. Ges. **15.** 775. (Journ. pr. Chem. **25.** 362—68. Ende Mai.)

G. André, *Thermische Untersuchung über die Oxychloride des Zinks.* Vf. erhielt ein neues Zinkoxychlorid, indem er 150 g geschmolzenes Chlorzink und 40 g Zinkoxyd erhitzte und die Lösung dann in konzentrierter Salmiaklösung kochte. Der weiße Niederschlag hat die Zusammensetzung 2ZnCl,5ZnO,26HO. Er enthält noch Ammoniak und geht nach längerem Auswaschen in ZnCl,4ZnO,11HO über. Dieses giebt mit verdünnter Salzäure (4HCl) bei 15° +38,3 cal, woraus man berechnet:

ZnCl fest + 4ZnO fest + 11HO flüssig . . . . +3,2 cal

Zwei andere Zinksalze wurden erhalten: das eine durch Erhitzen von Zinkchloridlösung mit Oxyd und Trocknen des Niederschlages zuerst auf Papier und dann im Vakuum; das zweite durch Behandeln von gelöstem Zinkchlorid mit einer ungenügenden Menge Ammoniak, Digerieren des Niederschlages in der SCHINDLER-KANE'schen Flüssigkeit und Trocknen im Vakuum. Beide haben die gleiche Formel: ZnCl,3ZnO,5HO. Mit 3HCl gab das erste Salz +30,6 cal, das zweite +30,1 cal, woraus sich berechnet:

ZnCl fest + 3ZnO fest + 5HO fest entwickelt . . . +2,6 cal,
" " " . . . . +3 " .

Durch Fällen einer syrupdicken Chlorzinklösung mit Wasser und Trocknen des flockigen Niederschlages im Vakuum erhielt man ZnCl,5ZnO,8HO, dessen Lösungswärme in 5HCl = +47,8 cal bei 13° gefunden wurde. Hieraus ergiebt sich:

ZnCl fest + 5ZnO fest + 8HO flüssig entwickelt . . . +2,5 cal.

Weiter hat Vf. die ammoniakalischen Chloride $2ZnCl,2NH_3,HO$ mit siedendem Wasser behandelt, den Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das hierdurch erhaltene Salz, $ZnCl,8ZnO,10HO$, gab beim Lösen in 8HCl: +73,8 cal, und hieraus berechnet sich die Bildungswärme:

ZnCl fest + 8ZnO fest + 10HO flüssig . . . . . +1,4 cal.

Wenn man die früher beschriebenen Chloride, $5ZnCl,5NH_3,2HO$ und $6ZnCl,CNH_3,ZnO,4HO$, mit heifsem Wasser behandelt, so erhält man zwei andere, noch basischere Chloride, welche 4,98—5,05 cal Chlorid und 87,44—87,43 cal Zinkoxyd enthalten. (C. r. **94**. 1524—26. [5.*] Juni.)

Berthelot und **Ilosvay**, Über die *durch Schmelzung dargestellten Doppelsalze*. Die Doppelsalze können auf zweierlei Weise dargestellt werden: auf nassem Wege, d. h. durch Einwirkung der einfachen Salze oder ihrer Komponenten bei Gegenwart von Wasser oder auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen der letzteren. So schmilzt ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat leichter als jedes einzelne Salz für sich (Mitscherlich); ebenso ein Gemenge der beiden Sulfate (Rose), der beiden Nitrate (220° statt 333,5° für NO_6K und 306° für NO_6Na nach Person); ebenso die Gemenge von Natrium- und Bariumsulfat, von Natrium- und Bariumcarbonat (Berthier) etc. Einige der erhaltenen Doppelsalze lassen ihr Vorhandensein auch in wässrigen Lösungen wahrnehmen, sei es als vollständige Verbindung, sei es in dissociiertem Zustand, wie z. B. innerhalb von Niederschlägen, deren Auswaschen sie verlangsamen. Beim Verfahren auf trocknem Wege beteiligen sie sich an den Reaktionen und an den Wechselzersetzungen, ebenso wie die Salzhydrate beim nassen Verfahren, d. h. nach Mafsgabe ihrer Bildungswärme und ihres Dissociationszustandes, zwei Bedingungen, welche auf den Gleichgewichtszustand einen ähnlichen Einflufs üben, wie beim nassen Verfahren.

Die Vff. haben eine methodische Untersuchung der Salze unternommen, welche durch Zusammenschmelzen von Salzen, von Alkalibasen und Alkalierdbasen mit einer und derselben Säure entstehen, nämlich von Carbonaten, Sulfaten und Chloriden von Kalium, Natrium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium: im ganzen 15 einzelne Salze, verbunden zu zweien nach verschiedenen Proportionen, so dafs dadurch drei Reihen entstanden, welche 41 Systeme enthielten. Diese wurden zuerst einige Augenblicke nach ihrer Erstarrung und dann zwei Monate später untersucht, um den Verbindungen zu gestatten, einen bestimmten Endzustand anzunehmen. Es wurde hierbei erkannt, dafs die wasserfreien Doppelsalze zwei verschiedenen Kategorien angehören: die einen sind beständig, d. h. sie bewahren ihren Zustand bei gewöhnlicher Temperatur fortdauernd: hierher gehören die Doppelchloride von Kalium und Magnesium, die Doppelsulfate von Magnesium, Kalium und Natrium, die Doppelcarbonate von Kalium und Natrium etc. Diese Doppelsalze werden selbst in der Kälte unter Wärmeentwicklung gebildet. Die andere Kategorie, dargestellt durch Schmelzung bei beginnender Rotglühhitze, ist im Anfange bei gewöhnlicher Temperatur beständig, aber nicht lange: denn sie verwandeln sich allmählich, bald rasch, bald langsam, und gehen in einfache Salze über. Diese bilden sich bei Rotglühhitze ohne Zweifel unter Wärmeentwicklung wie jede direkte Verbindung: sie entwickeln aber auch Wärme, indem sie sich zersetzen, bei Rotglühhitze nicht, wohl aber bei gewöhnlicher Temperatur, und hieraus erklärt sich ihre Unbeständigkeit. Eine derartige Verschiedenheit der Bildungsbedingungen bei Rotglühhitze und in der Kälte resultiert aus der Ungleichheit der spezifischen und der Schmelzungswärmen; sie fordert zu grofser Vorsicht auf, wenn man die aus den bei gewöhnlicher Temperatur gemessenen Bildungswärmen gezogenen Schlüsse auf höhere Temperaturen ausdehnen will. Offenbar ist klar, dafs die Bildungswärmen stets nur für die Reaktionstemperaturen in Rechnung gesetzt werden dürfen.

Die bei diesen Untersuchungen angewendeten Methoden beruhen auf folgenden thermochemischen Prinzipien. Die bei der Bildung der Doppelsalze entwickelte Wärme (F_t) kann fast in keinem Falle direkt gemessen werden. Sie läfst sich aber berechnen, wenn man mit einem und demselben Lösungsmittel, angewendet in gleichen Proportionen und bei derselben Temperatur t, einerseits das Doppelsalz (wodurch D_t entwickelt wird), andererseits dessen Komponenten (Δ_t und Δ'_t) behandelt und diese beiden Lösungen miteinander mischt (Q_t)*

$$F_t = -D_t + \Delta_t + \Delta'_t + Q_t \, .$$

Zu bemerken ist, dafs, wenn es sich um verdünnte Lösungen von Alkalisalzen oder Alkalierdsalzen handelt, die Wärmemenge Q_t, welche beim Mischen der Komponenten entwickelt wird, in den meisten Fällen sehr klein und fast zu vernachlässigen ist. Es er-

* Wenn eine der Komponenten unlöslich ist, so wird $\Delta_t = 0$.

giebt sich hieraus, dafs jedesmal, wenn das Doppelsalz unter Entwickelung von Wärme gebildet wird, die Lösungswärme des Doppelsalzes kleiner ist, als die Summe derjenigen der Komponenten. Wenn die Lösung unter Wärmeabsorption geschieht, so ist diese Absorption für das Doppelsalz gröfser als für die Komponenten, um die verlorene Energie zu kompensieren.

Aber diese Versuche und diese Formel sind ungenügend, um die Bildungswärme des Doppelsalzes bei einer anderen Temperatur T, z. B. bei Glühhitze auszudrücken; man mufs in diesem Falle die Formel abändern, indem man die spez. Molekularwärmen C, C_1 und C_2 der drei Salze, und wenn man geschmolzene Salze hat, auch noch ihre Schmelzungswärmen φ, φ_1 und φ_2 mit berücksichtigt. So hat man:

$$F_T = F_t + (C_1 + C_2 - C)(T - t) + \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi.$$

Die Bildungswärme des Doppelsalzes bei der Temperatur T, bei welcher es entsteht, kann also sehr verschieden von der Bildungswärme t sein, welche man aus den bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Lösungsversuchen berechnet; sie wird sogar für gewisse Werte der spez. Wärmen und besonders der Schmelzungswärmen von umgekehrtem Zeichen sein. Mit anderen Worten: ein Doppelsalz, welches bei Rotglühhitze und im geschmolzenen Zustande unter Wärmeentwickelung sich bildet, kann bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeabsorption entstehen. Man kennt mehr als ein Beispiel, dafs eine exothermische Verbindung durch Temperaturerniedrigung endothermisch wird. Aber eine solche Verbindung entspricht in den meisten Fällen nur einem vorübergehenden und veränderlichen Zustande, welcher unter dem Einflusse der Zeit und gewisser mechanischer Einwirkungen in den beständigsten Gleichgewichtszustand überzugehen strebt. Das gleiche ist der Fall bei den Metalllegierungen, welche sich einige Zeit nach ihrer Erstarrung freiwillig wieder erhitzen, wahrscheinlich infolge der exothermischen Zersetzung einer im flüssigen Zustande gebildeten Verbindung.

Selbst die einfachen Salze, nachdem sie frisch geschmolzen und erstarrt sind, nehmen nicht immer ihren definitiven Zustand an. Person hat dies schon vor langer Zeit beobachtet und die Physiker haben es wiederholt bestätigt. Allein wenn man diesen Fall genauer untersucht, so wird man leicht erkennen, dafs jedesmal, wenn es sich um einfache Salze handelt, die so in den ersten Momenten zurückgehaltenen Wärmemengen sehr klein sind. Person fand für NaCl: +0,09 cal, Berthelot neuerlich für HgCl: +0,04 und für HgBr: +0,3. Die Vff. haben es für nötig gehalten, diese Messungen für die einfachen Salze, mit denen diese Versuche ausgeführt wurden, zu wiederholen. Hier zeigten sich Abweichungen zwischen den Lösungswärmen der geschmolzenen und der blofs getrockneten Salze, wenn man die Auflösung bei derselben Temperatur und mit den gleichen Mengen Wasser ausführte. Diese Abweichungen sind alle positiv; die Fehlergrenze beträgt ±0,03.

	Sogleich gelöst	Nach 2 Monaten
KCl	+0,16	+0,04
KBr	+0,04	„
KJ	+0,06	„
NaCl	+0,25	+0,01
BaCl	+0,02	„
SrCl	+0,30	+0,00
SO_4K	+0,16	+0,01
SO_4Na	+0,48	+0,10
CO_3K	+0,18	+0,06
CO_3Na	+0,35	„

Für die Doppelsalze sind die Abweichungen oft weit beträchtlicher, wie sich bald zeigen wird, mitunter in dem Verhältnisse 1 : 10.

In der folgenden Tabelle sind die Lösungswärmen der zu den Versuchen benutzten einfachen Salze zusammengestellt für Temperaturen in der Nähe von 15° und eine Wassermenge von $100 H_2O_2$ für ein Äquivalent. Sie wurden nach den Versuchen von Berthelot und von Thomsen, sowie nach den Bestimmungen der spezifischen Lösungswärme von Marignac berechnet.

	g		cal
KCl	(74,6)	. . . . .	— 4,49 + 0,0354 (t—15°)
KBr	(119,1)	. . . . .	— 5,13 + 0,0380 (t—15°)
KJ	(166,1)	. . . . .	— 5,07 + 0,0360 (t—15°)
NaCl	(58,5)	. . . . .	— 1,26 + 0,0295 (t—15°)
BaCl	(104,1)	. . . . .	+ 0,96 + 0,0348 (t—15°)
SrCl	(79,3)	. . . . .	+ 5,57 + 0,0373 (t—15°)
CaCl	(55,5)	. . . . .	+ 8,74 + 0,0362 (t—15°)
MgCl	(47,5)	. . . . .	+17,74 + 0,0393 (t—15°)
SO_4K	(87,1)	. . . . .	— 3,29 + 0,0365 (t—15°)
SO_4Na	(71,0)	. . . . .	+ 0,23 + 0,0263 (t—15°)
SO_4Mg	(60,0)	. . . . .	+10,00 + 0,0370 (t—15°)
CO_3K	(69,1)	. . . . .	+ 3,25 + 0,0370 (t—15°)
CO_3Na	(53,0)	. . . . .	+ 2,81 + 0,0220 (t—15°)

In der Tabelle auf S. 442 endlich findet man die Lösungswärmen (für 20—30 Teile Wasser), die man erhält, wenn man die obigen Salze in dem der Formel entsprechenden Verhältnisse miteinander mischt, dann schmilzt und löst. Die Zahlen unter I. beziehen sich auf das frisch geschmolzene und zerriebene, die unter II. auf dasselbe Salz nach zwei Monate langem Aufbewahren. Die Berechnung der Lösungswärmen geschah mit Hilfe der obigen Zahlen. Jede Messung wurde zwei- bis dreimal wiederholt. Die Ergebnisse aus den Versuchen wird der Vf. später besprechen.

(S. die Tabelle auf S. 442 und 443.)

H. Helmholtz, *Thermodynamik chemischer Vorgänge.* (Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. d. Wissensch. 1882. [2.*] Febr.)

3. Anorganische Chemie.

P. Hautefeuille und **J. Chappuis,** Über die *Verflüssigung des Ozons.* Nachdem die Vff. bereits durch frühere Versuche (**81**. 21) gezeigt, dafs das gasförmige Ozon in sehr stark verdichtetem Zustande blau erscheint, und dafs auch verdichtete Kohlensäure durch Beimengung von Ozon eine blaue Farbe annimmt, haben sie jetzt unter Benutzung des Cailletet'schen Apparates das Ozon in Form flüssiger Tropfen erhalten, welche tief indigoblau gefärbt erschienen. Die Verflüssigung wurde bei einem Drucke von 125 Atm. erreicht, den man auf ein Gemenge von Ozon und Sauerstoff einwirken liefs. Die kapillare Röhre des Cailletet'schen Apparates war in ihrem oberen Teile nach unten umgebogen, so dafs man den abwärts gerichteten Schenkel durch flüssiges Äthylen auf eine Temperatur abkühlen konnte, die wahrscheinlich unter —100° lag. Wenn das Gasgemenge nicht mehr als 10 Gewichtsprozente Ozon enthielt, so erschien das auf 125 Atm. komprimierte Gas in dem aufsteigenden Schenkel sehr wenig gefärbt, während der in dem umgebogenen und abgekühlten Schenkel kondensierte Anteil eine sehr deutlich blaue Färbung zeigte. Ob diese Farbe einem flüssigen Gemenge von Ozon und Sauerstoff oder einer dünnen Schicht von flüssigem Ozon auf der Innenwand der Kapillarröhre angehörte, konnte bei Abwesenheit eines Meniscus nicht entschieden werden, indes wurde die erste Annahme dadurch wahrscheinlich, dafs die Färbung in dem untersten Ende der abgekühlten Röhre nicht stärker war, als in dem obersten, und dafs durch eine rasche Ausdehnung infolge von Druckverminderung keine Nebelbildung eintrat. Die Röhre wurde infolge der Ausdehnung augenblicklich farblos und es blieb nur noch in der untersten ausgezogenen Spitze ein flüssiger, dunkelindigblau gefärbter Tropfen zurück. Das Ozon war jetzt fast ganz in dem äufsersten Ende der Röhre kondensiert, denn durch eine neue Kompression auf 150 Atm. zeigte sich in dem abgekühlten Teile der Röhre keine neue Färbung. Ist das Ozon in der Kapillarröhre einmal flüssig geworden, so bewahrt es diesen Zustand ziemlich lange, selbst unter Atmosphärendruck, so dafs man es, sei es durch das flüssige Äthylen, sei es nach einer momentanen Entfernung desselben bequem beobachten kann. Die dunkelblaue Flüssigkeit nimmt allmählich an Volum ab: die Verdampfung ist hinreichend langsam und die Diffusion hinreichend schnell, um in der Röhre ein völlig farbloses Gas über einer fast schwarzen Flüssigkeit erscheinen zu lassen; nur in dem Momente, wo die letzten Spuren der Flüssigkeit verschwinden, nimmt auch das Gas eine azurblaue Farbe an. Nach der Verdampfung würde das Gasgemenge wieder seine ursprüngliche Zusammensetzung haben, wenn der Ozongehalt nicht durch Einwirkung des Quecksilbers vermindert worden wäre. (C. r. **94.** 1249—51. [1.*] Mai.)

Formel des Systemes	I. Lösung sofort nach dem Schmelzen			II. Lösung nach zwei Monaten		
	Lösungswärme		Differenz F	Lösungswärme		Differenz F.
	gef.	ber.		gef.	ber.	
KCl + KBr	— 9,09 bei 15,5°	— 9,66	— 0,57	— 9,07 bei 17,3°	— 9,42	— 0,35
KCl + KJ	— 8,78 „ 16,1°	— 9,55	— 0,77	— 9,42 „ 16,7°	— 9,41	+ 0,01
KBr + KJ [1]	— 9,46 „ 16,3°	—10,32	— 0,86	— 9,90 „ 17,1°	—10,04	— 0,14
KCl + NaCl [2]	— 4,83 „ 13,0°	— 5,90	— 1,07	— 4,94 „ 14,7°	— 5,74	— 0,77
2KCl + NaCl	— 7,25 „ 7,2°	—11,04	— 3,79	— 8,53 „ 14,7°	—10,21	— 1,68
KCl + 2NaCl	— 5,41 „ 15,0°	— 6,98	— 1,57	— 5,99 „ 14,8°	— 6,99	— 1,00
KCl + BaCl	— 2,47 „ 9,1°	— 3,97	— 1,50	— 2,23 „ 13,3°	— 3,62	— 1,29
KCl + SrCl	+ 1,63 „ 14,5°	— 1,02	— 0,61	+ 1,35 „ 13,9°	— 1,03	— 0,32
KCl + CaCl	+ 3,65 „ 10,2°	— 3,88	+ 1,23	+ 2,93 „ 14,0°	+ 4,22	+ 1,29
KCl + MgCl	+11,76 „ 12,3°	+13,04	+ 1,28	+11,69 „ 15,5°	+13,32	+ 1,63
2KCl + MgCl	+ 6,22 „ 12,9°	+ 8,49	+ 2,27	+ 6,76 „ 15,6°	+ 8,88	+ 2,12
KCl + 2MgCl	+28,08 „ 16,4°	+31,19	+ 3,11	+28,22 „ 18,3°	+31,16	+ 2,94
KCl + 2(MgCl, 6HO)	— 2,96 „ 15,4° [3]	— 1,82	+ 1,14	—	—	—
NaCl + BaCl	— 0,45 „ 9,6°	— 0,65	— 0,20	— 0,33 „ 13,4°	— 0,31	— 0,02
NaCl + SrCl	+ 4,41 „ 12,0°	+ 4,11	— 0,30	+ 4,54 „ 14,7°	+ 4,33	— 0,21
NaCl + CaCl	+ 7,45 „ 9,5°	+ 7,12	— 0,33	+ 7,52 „ 15,8°	+ 7,54	— 0,02
BaCl + SrCl	+ 7,14 „ 14,9°	+ 6,53	— 0,61	+ 7,02 „ 15,6°	+ 6,57	— 0,45
BaCl + CaCl	+10,08 „ 15,0°	+ 9,70	— 0,38	+ 9,86 „ 15,4°	+ 9,72	— 0,14
SrCl + CaCl	+16,21 „ 15,0°	+14,31	— 1,90	+16,00 „ 15,5°	+14,34	— 1,66
$SO_4K + SO_4Na$	— 2,69 „ 11,6°	— 3,20	— 0,51	— 2,54 „ 16,1°	— 3,02	— 0,58
$2SO_4K + SO_4Na$	— 1,91 „ 11,7°	— 3,19	— 1,28	— 1,82 „ 16,2°	— 2,79	— 0,97
$SO_4K + 2SO_4Na$	— 6,66 „ 11,7°	— 6,71	— 0,05	— 6,37 „ 16,1°	— 6,27	+ 0,10

[1] Siehe die Versuche mit Quecksilberchlorojòdid von BERTHELOT S. 215.
[2] OSTWALD fand für das frisch geschmolzene System bei 14,2°: —3,62; nach zwei Monaten: —5,98.
[3] Krystallisiertes Salz.

Formel des Systemes	I. Lösung sofort nach dem Schmelzen			II. Lösung nach zwei Monaten		
	Lösungswärme		Differenz F.	Lösungswärme		Differenz F.
	gef.	ber.		gef.	ber.	
$SO_4K + SO_4Ba$	— 2,79 bei 13,6°	— 3,37	— 0,58	— 2,87 bei 17,1°	— 3,24	— 0,37
$2SO_4K + SO_4Ba$	— 5,95 „ 13,6°	— 6,71	— 0,76	— 5,59 „ 17,1°	— 6,45	— 0,86
$SO_4Na + SO_4Ba$	+ 0,98 „ 13,4°	+ 0,19	— 0,76	+ 1,08 „ 17,1°	+ 0,99	— 0,09
$2SO_4Na + SO_4Ba$	+ 1,34 „ 13,4°	+ 0,38	— 0,96	+ 0,65 „ 17,6°	+ 0,60	— 0,05
$SO_4K + SO_4Sr$	— 2,31 „ 13,1°	— 3,39	— 1,08	—2,845 „ 15,9°	— 3,29	— 0,45
$2SO_4K + SO_4Sr$	— 5,40 „ 12,9°	— 6,78	— 1,38	— 5,88 „ 16,0°	— 6,54	— 0,66
$SO_4Na + SO_4Sr$	+ 1,47 „ 14,2°	+ 0,21	— 1,26	+ 0,81 „ 16,1°	+ 0,26	— 0,55
$2SO_4Na + SO_4Sr$	+ 2,61 „ 13,1°	+ 0,36	— 2,25	+ 2,02	+ 0,26	— 1,77
$SO_4K + SO_4Mg$ [1]	+ 3,65 „ 17,0°	+ 6,82	+ 3,17	—	—	—
$SO_4Na + SO_4Mg$ [1]	+ 8,55 „ 17,0°	+10,35	+ 1,80	+ 8,33 „ 19,1°	+10,49	+ 2,16
$CO_3K + CO_3Na$ [2]	+ 4,11 „ 12,0°	+ 5,88	+ 1,77	+ 4,05 „ 14,4°	+ 6,03	+ 1,89
$2CO_3K + CO_3Na$	+ 6,61 „ 12,0°	+ 9,02	+ 2,41	+ 6,63 „ 14,4°	+ 9,26	+ 2,63
$3CO_3K + CO_3Na$	+12,60 „ 12,7°	+12,23	— 0,37	+12,15 „ 14,6°	+12,51	+ 0,36
$4CO_3K + CO_3Na$	+15,94 „ 12,6°	+15,39	— 0,45	+15,53 „ 14,7°	+15,76	+ 0,23
$CO_3K + 2CO_3Na$	+ 7,75 „ 16,1°	+ 8,55	+ 0,80	+ 7,66 „ 14,8°	+ 8,86	+ 1,20
$CO_3K + 3CO_3Na$	+11,64 „ 13,8°	+11,55	— 0,09	+11,23 „ 15,9°	+11,77	+ 0,54
$CO_3K + 4CO_3Na$	+15,45 „ 13,8°	+14,33	— 1,12	+15,24 „ 16,0°	+14,60	+ 0,64
$CO_3K + CO_3Ba$	+ 4,29 „ 12,5°	+ 3,16	— 1,13	+ 4,56 „ 14,7°	+ 3,24	— 1,32
$CO_3Na + CO_3Ba$	+ 2,60 „ 12,7°	+ 2,76	— 0,16	+ 3,09 „ 14,5°	+ 2,80	+ 0,29

[1] Die Lösung der beiden Magnesiumdoppelsulfate geschieht äußerst langsam, wodurch die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt wurde.
[2] OSTWALD fand für das frisch geschmolzene System + 3,86; nach zwei Monaten: +3,90 bei 18,5°.

(C. r. **94**. 1487—93. [5.*] Juni.)

Watson Smith und **T. Takamatsu**, Über *Pentathionsäure.* Bemerkung zu der Abhandlung von CURTIUS (**81.** 674.) (Journ. Chem. Soc. **41.** 162—67. Mai.)

W. John Grey, *Entzündung von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Kaliumchlorat in Salzsäure.* Der Student T. LIDDLE beobachtete, als er Schwefelwasserstoff durch die erwärmte Salzsäurelösung einer ihm zur Untersuchung gegebenen Substanz leitete, eine Entzündung der Gase innerhalb der Flüssigkeit. Da sich zeigte, dafs die Substanz $KClO_3$ enthielt, so wurde der Versuch mit einer warmen Lösung dieses Salzes in Salzsäure wiederholt und ergab dasselbe Resultat. Unzweifelhaft findet die Entzündung durch Wechselwirkung von H_2S mit Cl_2O_4 statt, welches in der Flüssigkeit gelöst ist. (Chem. N. **45.** 218. 19. Mai. [23. März.] Newcastle-upon-Tyne, Chem. Soc.)

Josef Boehm, *Wasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser.* Werden Schwefelblumen in gewöhnlichem Wasser geknetet, die aufschwimmenden entfernt und die untergesunkenen in einem offenen Gefäfse nur von wenig Wasser bedeckt, so bildet sich Schwefelsäure. Werden die Schwefelblumen jedoch unter Quellwasser bei Luftabschlufs aufbewahrt, so entsteht nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff. Ebenso wie die Bildung des letzteren durch Luft gehindert wird, geschieht dies auch durch Kohlensäure. Schwefelsäure, Carbolsäure und teilweise auch durch Schwefelkohlenstoff. In destilliertem Wasser entsteht kein Schwefelwasserstoff. Beim Kochen von Schwefel mit Wasser tritt Schwefelwasserstoffbildung ein und wird hier durch Carbolsäure nicht gehindert. (Monatsh. für Chem. **3.** 224—27. [2.*] März, Wien.)

P. Kienlen, Über einen *an Selen reichen Industrierückstand und über ein neues Verfahren zur Extraktion des Selens.* Ein an Selen besonders reicher Bodensatz sammelt sich in den Absorptionsapparaten bei der Salzsäurefabrikation an. Das Selen stammt hier aus der Schwefelsäure, welche man zur Zersetzung des Kochsalzes benutzt. In den grofsen Fabriken nimmt man hierzu in der Regel die Säure des Gloverturmes, welche wegen ihres starken Eisengehaltes zur Darstellung der konzentrierten Schwefelsäure nicht geeignet ist. In den Gloverturm tritt aber zugleich die aus den Röstöfen der Pyrite kommende selenige Säure, welche durch die schweflige Säure zu Selen reduziert wird. Dieses löst sich zum Teil in der Säure oder bleibt in der Masse suspendiert. Mitunter ist der Selengehalt dieser Schwefelsäure so grofs, dafs er derselben eine blutrote Farbe erteilt. Der Vf. fand in einer Gloversäure von 1,606 spez. Gewicht im Liter 28,3 mg und in einer anderen vom spez. Gewichte 1,532 im Liter 34,2 mg Selen. In Rotglühhitze ist das Selen flüchtig und wird von den salzsauren Dämpfen, welche bei der Zersetzung des Kochsalzes entweichen, mit fortgerissen und kondensiert sich in den ersten Tropfen. Die Salzsäure wird dadurch stark selenhaltig. Der Vf. fand in einer solchen von 1,165 spez. Gewicht 25 mg Selen. Nach längerer Zeit sammelt sich ein schlammiger Bodensatz, welcher nach dem Trocknen schwarz erscheint. Das Selen ist hier mit verschiedenen Substanzen, besonders mit teerigen Produkten, welche zum Lutieren der Tropfen dienen, gemischt. Der Gehalt des Bodensatzes an Selen schwankt zwischen 41—45 p. c.

Um das Selen hieraus zu gewinnen, bediente sich Vf. des folgenden Verfahrens: Der Schlamm wurde in Wasser verteilt und in der Kälte mit Chlor behandelt. Hierdurch verwandelt sich das Selen in Tetrachlorid, welches bei Gegenwart von Wasser selenige Säure giebt, die sich durch überschüssiges Chlor zum Teil in Selensäure umwandelt. Man erhält schliefslich eine an seleniger Säure, Selensäure und Chlorwasserstoffsäure sehr reiche Flüssigkeit. Wenn die ziegelrote Farbe verschwunden ist, so hört man mit dem Einleiten auf. Man bedient sich hierzu passend einer Aufeinanderfolge von drei WOULFE'schen Flaschen. Die letzte von denselben wird immer mit frischem Schlamme beschickt. Die stark gefärbten Flüssigkeiten werden durch Filzbeutel filtriert und dann mit überschüssiger Salzsäure gekocht, wodurch die noch vorhandene selenige Säure unter Chlorentwickelung in Selensäure übergeführt wird. Das Selen wird hierauf durch Zusatz von Natriumdisulfit reduziert. Es schlägt sich in Form grofser, prächtig karmoisinroter Flocken nieder, welche sich zu einer teigigen Masse mit Bronzereflex zusammenballen. Man erhitzt durch Einleiten von Dampf zum Kochen, wodurch sich der Niederschlag an dem Boden des Gefäfses rasch zu einer stahlgrauen, schwammig aussehenden Masse zusammenzieht. Man braucht diese nur noch zu waschen, zu trocknen und dann durch Schmelzen in die bekannten Formen zu bringen. (Bull. Par. **37.** 440—43. [14.*] April. Paris, Soc. Chim.)

L. Troost, Über den *Siedepunkt des Selens.* Die Temperatur, bei welcher das Selen siedet, wurde nach der von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und dem Vf. vor einigen Jahren beschriebenen Methode (**80.** 290) bestimmt. Als Mittel mehrerer Versuche wurde 665° für einen Luftdruck in der Nähe von 760 mm gefunden. (C. r. **94.** 1508—10. [5.*] Juni.)

A. Percy Smith und **W. B. Lowe,** Über die *Dissociation des Chlors.* Die Vff. machen mehrere Mitteilungen über die Versuche mit erhitztem Chlor, deren Resultate bereits früher (S. 280) kurz angegeben wurden. Der Apparat, dessen sie sich bedienten, bestand aus einer U-Röhre, an beiden Enden ausgezogen und umgebogen. Dieselbe wurde

mit trocknem Chlor gefüllt, das eine Ende derselben mit einer Porzellanröhre, welche in einem Ofen stark erhitzt werden konnte, verbunden und das andere Ende offen gelassen. Die Porzellanröhre ihrerseits war mit einem Kugelapparate, welcher Jodkaliumlösung enthielt und dieser mit einem Aspirator verbunden. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde das abgeschiedene Jod durch volumetrische Analyse bestimmt und mit der Menge des verbrauchten Chlors verglichen. Es zeigte sich nun, daſs durch stark erhitztes Chlor jedesmal weniger Jod abgeschieden wurde, als wenn man das Gas durch die nicht erhitzte Röhre leitete, doch waren im Anfange die Resultate nicht sehr übereinstimmend. Bei genauerem Nachforschen ergab sich als Fehlerquelle, daſs das Chlor nicht genügend trocken war, infolge dessen sich eine gewisse Menge Salzsäure in der Röhre gebildet hatte. Nach Beseitigung dieser Fehlerquelle zeigten die Resultate eine befriedigende Übereinstimmung. Die Vff. teilen folgende vier Versuche mit:

Verbrauchtes Chlor	Lufttemperatur	Temperatur des Ofens	Abgeschied. Jod	Dauer des Versuches
0,01838 g	7,5°	1030°	0,48768 g	30 Min.
„	„	„	0,49022 „	55 „
„	„	„	0,49149 „	45 „
„	„	7,5°	0,65786 „	5 „

Im Mittel wurden also durch das erhitzte Chlor 0,48979 g Jod abgeschieden, was 0,01369 g Chlor entspricht, so daſs sich das angewendete Chlor zu dem wieder erhaltenen wie 1 : 0,744 verhält. (Chem. N. **45**. 226—27. 26. Mai.)

Hans Jahn, Über die *Dampfdichte des Broms*. Vf. verwandte zu seinen Versuchen Brom von zweifelloser Reinheit, welches nach der Vorschrift von Stas hergestellt worden war. Die Bestimmung der Dampfdichte geschah nach der Dumas'schen Methode unter gewissen Modifikationen. Über alle hierauf bezüglichen Einzelheiten enthält die Originalarbeit die eingehendsten Mitteilungen, ebenso über die Anwendung aller Vorsichtsmaſsregeln bezüglich der Gewichtsbestimmung, der Kontrolle der Apparate etc., worauf hierdurch verwiesen sei. Es wurden fünf Versuchsreihen zwischen den Temperaturen 102,6° und 227,92° ausgeführt.

Die erhaltenen Resultate sind:

Temperatur	102,6°	131,92°	175,58°	210,32	227,92°
Dampfdichte	5,7280	5,6400	5,6040	5,5460	5,5243.

Stas hat durch seine Versuche für das Atomgewicht des Broms den Wert 79,951 gefunden, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffes = 16 annimmt. Es beträgt demnach die nach dem Avogadro'schen Gesetze berechnete Dampfdichte 5,5247, ein Wert, mit welchem der bei der fünften Versuchsreihe erhaltene Wert vollkommen identisch ist. Vereinigt man die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dampfdichten des Broms in eine Formel von der Gestalt $D = a + bt$, so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate für die Konstanten a und b die wahrscheinlichsten Werte: $a = 5{,}8691$; $b = -0{,}00153$. Berechnet man nun mit Hilfe dieser Formel die Dichte des Bromdampfes für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Broms, die von 20 zu 20° aufsteigen und bestimmt die Abweichungen der so berechneten Dichten von der normalen Dichte in Prozenten der letzteren, so findet man:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichte	Abweichungen von der normalen	Differenz
40°	5,7115	3,381	
60	5,6809	2,827	0,554
80	5,6503	2,273	0,554
100	5,6197	1,719	0,554
120	5,5891	1,165	0,554
140	5,5585	0,612	0,553
160	5,5279	0,058	0,554

Wir besitzen eine ganz analoge Versuchsreihe über die Dichte des Chlors, welche von E. Ludwig ausgeführt worden ist. Aus den Resultaten dieser Versuchsreihe lassen sich in

analoger Weise folgende Dichten für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von 20 zu 20° berechnen:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichten	Abweichungen von der normalen	Differenz
40	2,4844	1,397	
60	2,4810	1,261	0,136
80	2,4776	1,122	0,139
100	2,4742	0,984	0,138
120	2,4708	0,845	0,139
140	2,4674	0,706	0,139
160	2,4641	0,571	0,135
180	2,4606	0,429	0,142
200	2,4572	0,290	0,139
220	2,4538	0,102	0,188
240	2,4504	0	

Die nach den STAS'schen Atomgewichten berechnete Dichte des Chlors ist 2,4501. Ein Vergleich der beiden Tabellen ergiebt, daſs, während das Chlor anfänglich eine weit geringere Abweichung von der normalen Dichte zeigt als das Brom, das letztere sich doch bedeutend schneller der normalen Dichte nähert als das erstere.

Für das Jod liegt keine Versuchsreihe, wie für das Chlor und das Brom vor, allein es liegt auf Grund der übereinstimmenden Versuche von V. MEYER, sowie von CRAFTS und FR. MEYER die Vermutung nahe, daſs das Jod schon bei Temperaturen, die sich nur um geringe Werte über seinen Siedepunkt erheben, die normale Dampfdichte hat. So fand V. MEYER bei 253° C. für die Dichte des Joddampfes 8,89, resp. 8,83, während die normale Dichte 8,78 beträgt. Da nun nach den Angaben von STAS der Siedepunkt des reinen Jods gegen 250° C. angenommen werden muſs, so würde also das Jod schon bei seinem Siedepunkte die normale Dichte haben.

Die plausibelste Vorstellung, die man sich über den Grund der Abweichungen der beobachteten Dampfdichten von der normalen bilden kann, ist wohl die, daſs der Dampf bei Temperaturen, die nicht allzu hoch über dem Siedepunkte der Flüssigkeit liegen, noch Molekularaggregate enthält, die sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur in die einzelnen Moleküle auflösen. Nun sollte man doch wohl von vornherein vermuten, daſs diese Molekularaggregate sich um so schwieriger zerlegen, je gröſser die Masse der einzelnen Moleküle ist, da ja die Attraktionskraft, welche dieselben aufeinander ausüben, ihrer Masse proportional sein müſste. Das ist nun aber nicht der Fall, die schwereren Brommoleküle trennen sich viel leichter voneinander als die ungleich leichteren Chlormoleküle. Sollte da eine der Attraktion entgegengesetzte Kraft, etwa die der Masse proportionale, durch die Rotation der Moleküle verursachte Zentrifugalkraft bedingend sein? (Monatsh. f. Chem. **3**. 176—94. [30.*] März. Wien, LUDWIG's Labor.)

P. Hautefeuille und **J. Chappuis**, Über die *Zusammensetzung der Übersalpetersäure*. Der Vf. kommt in indirekter Methode zu der Formel NO_6 ($O = 8$.) (C. r. **94**. 1306—10. [8.*] Mai.)

H. E. Roscoe, Über die *Verbrennung von Kapdiamanten*. Der Vf. hat sechs verschiedene Diamanten vom Kap im Sauerstoffstrome verbrannt. Aus den Resultaten berechnen sich unter Annahme von $O = 15{,}96$ für den Kohlenstoff im Mittel das Atomgewicht 11,9757. (Ann. Chim. Phys. [5.] **26**. 136—41.)

Kleine Mitteilungen.

Analyse eines pilzkranken Zuckerrohres aus Pernambuco auf seine Mineralbestandteile, von W. KNOP. Durch Hrn. A. W. SELLIE in Leipzig, der eine Reihe von Jahren in Pernambuco ansässig war, gelangte eine Sendung von Zuckerrohrstämmen an mich, welche von dort in einer gut verlöteten Blechbüchse von ungefähr 1,2 m Länge abgesandt worden war. In jedem Schnitte lieſs sich in dem an und für sich normal ausgebildeten Gewebe des Rohres die Verzweigung eines Pilzmyceliums erkennen.

Die Resultate der Analyse dieses Zuckerrohres auf seine Mineralbestandteile haben einige

bemerkenswerte Thatsachen feststellen lassen, die ich hiernach mitteile. Zur Analyse wurden die ganzen Stämme nach Entfernung der beiden Enden von ungefähr drei Meter Länge angewandt. Sie enthielten durchschnittlich 80 p. c. Wasser. Auf 100 zerriebene Teile Trockensubstanz berechnet, gab die Analyse:

Kieselsäure	0,810	Natron	0,001
Phosphorsäure	0,070	Kalk	0,060
Schwefel, als Schwetels. berechnet	0,080	Talkerde	0,162
Chlor	0,289	Eisen und Manganoxyd	Spuren
Kali	0,862		2,334.

Zuerst fällt hier bei Vergleichung der Mineralbestandteile dieses Zuckerrohres mit denen der Gramineen im allgemeinen die geringe Menge derselben in die Augen, eine Eigentümlichkeit, welche nicht allein dieses pilzkranke, sondern das Zuckerrohr normal zu besitzen scheint. Nach einer Notiz (Pol. J. **234.** 252) gab das Zuckerrohr, welches in der Zuckerfabrik zu Aska in Ostindien verarbeitet wird, auf Trockensubstanz berechnet (das natürliche hatte 75—79 p. c. Wassergehalt) im Mittel 1,495 p. c. Asche und nach Popp (Jahresber. der Agrikulturchemie) gaben Stämme von Kairo, Martinique und Guadeloupe 1,375 Aschenprozente. Diese hatten im natürlichen Zustande 72 p. c. Wassergehalt. Sie scheinen ebenso wie bei dem Zuckerrohre von Aska durch bloſses Einäschern von Stammstücken erhalten und daher infolge Verlustes von Kohlensäure, Schwefel und Phosphor beim Weiſsbrennen der Asche zu niedrig ausgefallen zu sein. Bei den ähnlichen Wassergehalten aller dieser Sorten darf man aber aus diesen wenigen Grundlagen wohl schon den Schluſs ziehen, daſs das Zuckerrohr unter allen Kulturgewächsen den Boden am wenigsten erschöpft, wenn ihm die Blätter desselben in irgend einer zweckmäſsigen Form wieder als Dünger zugeführt werden.

Ein zweiter merkwürdiger Punkt ist der hohe Chlorgehalt des Zuckerrohres von Pernambuco, der, auf die Gesamtmenge der Mineralbestandteile bezogen, 12,3 Prozente derselben ausmacht.

Bekanntlich wies zuerst Rud. Arendt (das Wachstum der Haferpflanze) nach, daſs das Chlor sich von der Wurzel aus zwar gleichmäſsig durch alle Organe der Pflanze verbreitet, dabei aber keinen Zug, keine eigentliche Wanderung von fertigen Organen nach neuen Vegetationspunkten erkennen läſst. Im Einklange hiermit steht das von mir festgestellte Resultat, daſs die Landpflanze zu ihrem Wachstume und zur Ausbildung aller ihrer Organe des Chlors nicht bedarf, wobei nicht bestritten werden soll, daſs geringe Mengen von Chloriden förderlich auf die Entwickelung der Pflanze mitwirken können. Ich fand später gemeinschaftlich mit Dr. Dworzak, daſs bei Gegenwart von Chloriden in einer Nährstofflösung der Pflanzensaft ansehnlich saurer wird, als bei der Erziehung der Pflanze in chlorfreien Lösungen. Ein natürlicher Gehalt aber an Chlor zu einem so hohen Prozentsatze von der Gesamtaschenmenge wie hier ist noch in keiner Landpflanze angetroffen worden, wobei noch zu berücksichtigen ist, daſs der wahre Chlorgehalt des Zuckerrohres von Pernambuco noch etwas gröſser ist als er gefunden worden, weil von demselben jedenfalls ein Teil beim Einäschern in Form von Salzsäure verloren gegangen ist. Von einem Benetzen der Zuckerrohrstämme mit Seewasser auf der Reise kann der Chlorgehalt nicht herrühren, die Lötung der Büchse, in welcher sie versandt waren, zeigte sich hier noch ganz wasserdicht, auch spricht gegen eine Selbstvermutung die geringe Menge Natron in der Asche. Das merkwürdigste Resultat der obigen Analyse ist das Vorkommen von einer so groſsen Menge von Talkerde im Verhältnisse zum Kalk, denn die Talkerde nähert sich dem Dreifachen vom Kalk. Beim Hafer wies Rud. Arendt (Wachstum der Haferpflanze) nach, daſs in fünf aufeinanderfolgenden Perioden der Vegetation die beiden Basen in 100 Gewichtstln. Trockensubstanz in folgenden Mengen sich vorfanden:

In drei unteren Stengelgliedern	Kalk	0,208	0,163	0,147	0,158	0,175
	Talkerde	0,707	0,104	0,075	0,104	0,102
In zwei mittl. Stengelgliedern		—	0,236	0,233	0,265	0,283
		—	0,140	0,211	0,207	0,192
In den oberen Stengelgliedern		—	0,255	0,329	0,406	0,558
		—	0,207	0,203	0,294	0,252

Dieses Überwiegen der Talkerde verdient die Beachtung aus dem Grunde, weil ein solches Verhältnis in einer Nährstofflösung entschieden nachteilig auf die Entwickelung der darin wachsenden Pflanzen und sogar geradezu giftig wirkt, wenn die Talkerde in Form von Chlormagnesium darin vorhanden ist. Daſs die Talkerde die Kalkerde bis zu einem gewissen Grade vertreten kann und daſs dieses unter gewissen Umständen in äquivalentem Verhältnisse geschieht, habe ich (Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. der W. vom 23. April 1875) bereits nachgewiesen. Bei dem relativ

großen Chlorgehalte der Asche von dem pilzkranken Zuckerrohre leiten diese Thatsachen, wie unten gezeigt werden soll, auf die Möglichkeit, durch zweckmäßige Düngung hier etwas zu erreichen.

Eine vierte Abweichung der Asche des Pernambucozuckerrohres von der unserer Landpflanzen zeigte sich in einem verhältnismäßig hohen Mangangehalte neben dem Eisen. Beide waren in zu geringer Menge in der Asche, um eine Trennung zu gestatten, selbst wenn 500 g frisches Rohr eingeäschert wurden, gelang es wegen der Gegenwart der Phosphorsäure nicht, beide quantitativ zu bestimmen. Eisenoxyd war übrigens, wenn auch in sehr geringer, doch jedenfalls genügender Menge in dem Rohre vorhanden.

Was nun die wissenschaftliche Verwertung dieser Resultate anbetrifft, so kann davon nicht eher die Rede sein, als bis eine größere Anzahl von Analysen von Zuckerrohr anderer Länder, namentlich von auf Kalkboden gewachsenen zur Vergleichung vorliegen. Vielleicht giebt die meinige Veranlassung zu weiteren Untersuchungen in dieser Richtung.

Praktisch aber läßt sich von der vorstehenden Analyse doch der Nutzen ziehen, eine Reihe von Düngungsversuchen mit Kalk einzuleiten. Gips würde sich vorzugsweise wegen seiner Löslichkeit in Wasser empfehlen, der Aufnahme der Talkerde durch die Wurzel Einhalt zu thun, nächstdem kohlensaurer Kalk, vorzugsweise Schlämmkreide für sich und zusammen mit Gips.

Ob bei Mangel an einer der zum Pflanzenwachstume notwendigen Basen der Zuckerrohrstamm der Aufnahme der Pilzsporen weniger Widerstand leistet als sonst, und ob die Entwickelung des Myceliums im Inneren desselben mit den Relationen der Mineralbestandteile zueinander zusammenhängt, ist augenblicklich schon aus dem Grunde nicht nachweisbar, weil wir nicht wissen, ob das hier beobachtete Verhältnis zwischen Kalk und Talkerde auch anderen Ortes noch wiedergefunden werden wird, wo dem Zuckerrohre Kalk genug im Boden geboten ist. Bei dem großen Gehalte der Zuckerrohrasche an Chlor und Talkerde und der bekannten schädlichen Wirkung des Chlormagnesiums bei der Ernährung der Landpflanze aber ist es jedenfalls gerechtfertigt, den Pflanzern in Pernambuco vorzuschlagen, zuerst die Wirkung des Gipses zu beobachten und dann später auf den gegipsten Flächen mit chlorfreien kali-, phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Düngern versuchsweise vorzugehen.

Leipzig im Mai 1882.

Patente: Th. Alva Edison, Menlo Park, New-Jersey. *Anästhetikum.* Eine Mischung von Chloralhydrat und Alkohol, Chloroform, Campher etc. (E. P. 599. 11. Febr. 1880.) — A. Egestorff, Linden vor Hannover. *Verfahren zur Herstellung von Ultramarinwaschblau.* Ultramarinwaschblau wird mit 2—$2^1/_2$ prozentigem Kalkwasser zu einer dünnflüssigen Masse angerührt. (D. P. 12810. 9. März 1880.) — A. Engeler, Winterthur. *Verfahren zum Bleichen von Baumwolle auf trocknem Wege unter Anwendung chlorhaltiger Chloroformdämpfe.* Darstellung des bleichenden Gases durch Einwirkung von Schwefelsäure auf 1 Tl. ungelöschten Kalk, 1 Tl. Chlorkalk und 1 Tl. Weingeist. (D. P. 12197 v. 26. Juni 1880.)

Inhalt: André, G.. Oxychloride des Zinks 438. — Berthelot und Ilosvay, Doppelsalze, dargestellt durch Schmelzung 439. — Boehm, J., Wasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser 444. — Cailletet, L., Anwend. verflüssigter Gase zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen 436. — Crafts, J. M., Depression des Nullpunktes bei den Quecksilberthermometern 436. — Dewal, J., Lehre von der Dissociation 436. — Edison, Th. A., Anästhetikum 448. — Egestorff, A., Verfahren zur Herstellung von Ultramarinwaschblau 448. — Engeler, A., Verfahren z. Bleichen von Baumwolle auf trocknem Wege unter Anwendung chlorhaltiger Chloroformdämpfe 448. — Grey, W. J., Entzündung von Schwefelwasserstoff durch Kaliumchlorat in Salzsäure 444. — Hautefeuille, P., und J. Chappuis, Verflüssigung des Ozons 441; Zusammensetzung der Übersalpetersäure 446. — Helmholtz, H., Thermodynamik chemischer Vorgänge 441. — Jahn, H., Dampfdichte des Broms 445. — Johanson, E., Aufbewahrung von Kautschukgegenständen 436. — Kienlen, P., Extraktion des Selens 444. — Knop, W., Analyse eines pilzkranken Zuckerrohres aus Pernambuco 446. — Kolbe, H., Konstitut. des Isatogensäureäthers 438. — Meyer, L., Transpiration von Dämpfen 433. — Perkin, W. H., Rotationsvermögen chem. Substanzen unter dem Einflusse des Magnetismus 435. — Raoult, F. M., Erstarrung von wässerigen Lösungen organ. Substanzen 437. — Roscoe, H. E., Verbrennung von Kapdiamanten 446. — Schröder, H., Abhängigkeit der Molekularrefraktion flüssiger Verbb. von ihrer chem. Konstitution 436. — Smith, A. P., und W. B. Lowe, Dissociation des Chlors 444. — Smith, W., und T. Takamatsu. Pentathionsäure 444. — Steudel, V., Transpiration von Dämpfen 433. — Tommasi, D., Chem. Arbeit der galvanischen Säule 433; Einfluſs der positiven Elektrode auf die chemische Arbeit der galvanischen Säule 434. — Troost, L., Siedepunkt des Selens 444.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 29. **Chemisches Central-Blatt.** 19. Juli 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

S. Wroblewsky, *Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser unter hohem Drucke.* Der Apparat des Vf's. gestattet die Anwendung eines Druckes bis 50 Atmosphären. Es ergab sich folgendes: Bei gleicher Temperatur wächst der Sättigungskoëffizient, das ist die Menge Gas (gemessen in ccm bei 0° und 760 mm), welche in 1 ccm Wasser gelöst ist, viel langsamer als der Druck und nähert sich einem bestimmten Grenzwerte.

Bei konstantem Drucke nimmt der Sättigungskoëffizient mit Erhöhung der Temperatur ab. In der folgenden Tabelle sind die Resultate für zwei verschiedene Temperaturgrade zusammengestellt:

P Druck in Atmosphären	*S* Sättigungskoëffizient		$\frac{S}{P}$	
	bei 0°	bei 12,43°	bei 0°	bei 12,43°
1	1,797	1,086	1,797	1,086
5	8,65	5,15	1,730	1,030
10	16,03	9,65	1,603	0,965
15	21,95	13,63	1,463	0,909
20	26,65	17,11	1,332	0,855
25	30,55	20,31	1,222	0,812
30	33,74	23,25	1,124	0,775

Zwischen diesen Resultaten und der Bildung eines Kohlensäurehydrates, $CO_2 + 8H_2O$ (S. 148) besteht eine bemerkenswerte Relation, welche alle von dem Vf. früher beschriebenen Erscheinungen erklärt und nach welcher mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daſs das viel gesuchte hypothetische Hydrat $CO_2 + H_2O$ wahrscheinlich niemals erhalten werden wird, weil es sich nur unter Umständen bildet, die bei den Versuchen nicht realisierbar sind. Soll Wasser mit einem komprimierten Gase ein Hydrat bilden, so kann dies offenbar nur dann geschehen, wenn das Wasser soviel Gas in Lösung hält, als diesem Hydrat entspricht. Die Zusammensetzung des Hydrates $CO_2 + 8HO$ entspricht der Löslichkeit $S = 155$. Die obige Tabelle zeigt, daſs diese Löslichkeit bei 0° unter hohem Drucke nicht erreicht werden kann. Sie beträgt bei 30 Atm. nur 33,74. Steigert man den Druck, so wird die Kohlensäure flüssig und die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht. Demnach kann man die Verbindung der Kohlensäure mit dem Wasser durch Druck nicht bewirken. Allein der Versuch zeigt, daſs man das Hydrat erhält, wenn man das in Berührung mit dem Wasser stark komprimierte Gas sich rasch ausdehnen läſst, wobei eine Temperaturerniedrigung stattfindet, welche wahrscheinlich ausreichend ist, um den verlangten Grad der Sättigung zu bewirken. Übrigens bildet sich das Hydrat nur an der Oberfläche der Röhre, wo die Wasserschicht auſserordentlich dünn

ist, oder an der freien Oberfläche der Flüssigkeit, d. h. da, wo die Temperaturerniedrigung eintritt, aber auch auf diese Weise läßt sich eine größere Menge Hydrat nicht darstellen. Bewirkt man mehrere Ausdehnungen hintereinander, so gefriert das Wasser, bevor es sich genügend durch seine ganze Masse hindurch gesättigt hat. Der Vf. sah sich deshalb genötigt, zu seinen Versuchen nur einen kleinen Tropfen Wasser anzuwenden und denselben auf eine beträchtliche Oberfläche auszubreiten. Was die Bedingungen betrifft, unter denen sich das Hydrat $CO_2 + H_2O$ bilden würde, so ist zu bemerken, daß die Zusammensetzung desselben einer Sättigung $S = 1236$ entspricht. Eine solche würde man aber bei Temperaturen erreichen können, bei denen das Wasser gar nicht in flüssigem Zustande existieren kann. (C. r. **94.** 1355—57. [15.*] Mai.)

Alb. Colson, Über *neue Carbosiliciumverbindungen.* Erhitzt man Silicium mit Lampenruß zur Rotglühhitze, so erhält man eine leicht zerreibliche Masse, welche nach der Behandlung mit siedender Kalilauge und dann mit warmer Fluorwasserstoffsäure einen geringen Rückstand hinterläßt, der aus Kohlenstoff und Silicium in wechselnden Verhältnissen besteht. Um eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, brachte Vf. zwei Porzellanschiffchen mit Silicium gefüllt in eine Glasröhre, erhitzte dieselbe zu lebhafter Rotglut und leitete einen bei 50—60° mit Benzol gesättigten Wasserstoffstrom hindurch. Nach Ablauf von drei Stunden enthielt das erste Porzellanschiffchen ein schwarzes leichtes Pulver und das zweite einen weißlichgrauen Körper; mitunter fanden sich auch beide Körper an den entgegengesetzten Enden eines und desselben Schiffchens. Die schwarze Substanz ergab bei der Analyse die Zusammensetzung SiC_2, die graue war sauerstoffhaltig von wechselnder Zusammensetzung, doch fand man mehrmals einen Sauerstoffgehalt, der größer war, als der Formel $SiCO_2$ entspricht. Der höchste Sauerstoffgehalt, den der Vf. bei seinen, mit SCHÜTZENBERGER gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung der Kohlensäure auf Silicium erhielt, entsprach nur einem Atom Sauerstoff für das Molekül des Carbosiliciums, SiC, so daß eigentümlicher Weise eine Höheroxydation des letzteren in einer reduzierenden Atmosphäre stattfindet. Wenn sich die graue Substanz in demselben Schiffchen findet wie die schwarze, so enthält sie nicht selten einen Überschuß von Kohlenwasserstoff, welcher bei Rotglühhitze nicht in Sauerstoff verbrennt. Weitere Analysen führten zu der Annahme, daß auch noch ein Körper von der Zusammensetzung $n\,Si_2C_3O_2$ existieren müsse. Man erhält denselben, wenn man die Wände eines kleinen Kohlentiegels mit Ruß ausfüttert und die Höhlung mit gepulvertem Silicium ausfüllt; dieser Tiegel wird dann in einen zweiten Kohlentiegel, welcher einen titanhaltigen Thon enthält, und letzterer in einen dritten, ebenso gefüllten Thontiegel gesetzt und das Ganze sehr stark erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt sich die Siliciumverbindung sehr leicht herausnehmen und reinigen. Durch Erhitzen eines zusammengewickelten starken Eisendrahtes mit Silicium und Kienruß erhielt der Vf. eine Verbindung, welche der Formel Fe_8Si_2C entsprach. (C. r. **94.** 1316 bis 1318. [8.*] Mai.)

Alb. Colson, *Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf Silicium.* Silicium wurde in einer Porzellanröhre zur Weißglut erhitzt und Schwefelkohlenstoffdampf darüber geleitet. Außer dem im Schiffchen entstandenen Produkte hatten sich hierbei nahe am Ende der Röhre zwei Körper abgesetzt, von denen der eine gelbes Quecksilberoxyd ist und von der Röhre leicht abzulösen geht, der andere gelblich mit Siliciumstaub vermischt und an der Röhre stark anhaftend. Beide sind Gemenge. Sie werden durch Wasser unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt und rasch in verdünnter Alkalilauge gelöst. Der erstere Körper, welcher langsam Schwefelwasserstoff entwickelt, gab für 108 g Substanz 109 g Kieselsäure; im Wasserstoffstrome verbrannt gab er schweflige Säure und verwandelte sich vollständig in Kieselsäure, ohne sein Gewicht merklich zu ändern. Er ist demnach ein Schwefelsilicium von der Formel SiS. Der zweite Körper enthält relativ dieselbe Menge Si und S und außerdem Sauerstoff und hat wahrscheinlich die Formel SiSO.

Der Inhalt des Schiffchens hinterläßt beim Behandeln mit siedender Kalilauge und Fluorwasserstoffsäure ein grünliches Pulver von der Zusammensetzung Si_4C_4S. Dieses giebt, im Sauerstoffstrome verbrannt, Schwefelsäure und geht ohne Gewichtsveränderung in die Verbindung $Si_4C_4O_2$ über. Letzteren Körper erhält man auch durch Erhitzen von Silicium im Kohlensäurestrome. (C. r. **94.** 1526—28. [5.*] Juni.)

C. Rammelsberg, Über die *Phosphate des Thalliums und Lithiums.* Trithalliumphosphat, Tl_3PO_4; Monothalliumphosphat, H_2TlPO_4; Dithalliummonothalliumphosphat, $HTl_2PO_4 + 2H_2TlPO_4$. Isomorphe Mischungen von Thallium- und Ammoniumphosphat. — Trilithiumphosphat, Li_3PO_4; Monolithiumphosphat, H_2LiPO_4; saures Lithiumphosphat, $H_5LiP_2O_8$. Doppelsalze aus Di- und Trilithiumphosphat, $Li_3PO_4 + 2HLi_2PO_4$. Diese Untersuchung ergiebt, daß das Thallium und Lithium bezüglich ihrer Phosphate eine unverkennbare Ähnlichkeit haben. Ihre Salze, R_3PO_4, sind schwer löslich, ihre H_2RPO_4 leicht löslich; die dem gewöhnlichen Natriumphosphat entsprechenden Salze, HR_2PO_4,

existieren für sich nicht in fester Form. Dagegen giebt es beim Thallium ein Doppelsalz von Mono- und Diphosphat, beim Lithium ein solches von Di- und Triphosphat. Aufserdem liefert das Lithium noch ein wirkliches saures Phosphat, dessen Analoge bisher nicht bekannt sind. (Sitzungsber. d. K. Preufs. Akad. d. Wissensch. 1882. 283—95. [16.*] März.)

K. **Kraut**, Über *Magnesia alba*. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 180—87. Ende März. Hannover.)

P. T. **Cleve**, *Vorläufige Notiz über das Didym*. Im Jahre 1874 hat Vf. das Atomgewicht des Didyms an einem Oxyde bestimmt, welches im Spektroskop weder die Gegenwart von Lanthan noch von Yttrium zeigte. Als Mittel wurde gefunden: 147. Später bestimmte Brauner dasselbe auf 146,6. Die Chemiker, welche sich früher damit beschäftigten, fanden Zahlen, die sich zu 144 hinneigen. Neuerlich hat Vf. von Brauner einen Brief erhalten, in welchem er ihm mitteilt, dafs er 145,4 gefunden hat. In den letzten Jahren ist der Vf. durch seine Versuche in der Vermutung bestärkt worden, dafs das Didym noch von einem anderen neuen Element begleitet sei, und hat verschiedentliche Versuche gemacht, dasselbe zu finden. Es wurden 200 g Didymoxyd aus Gadolinit nach der Trennung von Yttererde durch wiederholte Fällung mit Kaliumsulfat der fraktionierten Fällung unterworfen. Das Atomgewicht der ersten Fraktion war 146, das der zweiten 142. Im Spektroskop der letzteren zeigten sich die Linien des Didyms und Lanthans ziemlich stark; aber auch neue Linien, unter denen eine sehr deutlich ist und die Wellenlänge $l = 4333{,}5$ besitzt. Diese Linie gehört weder dem Didym, noch dem Lanthan, noch dem Yttrium, noch dem Erbium oder Terbium, ebensowenig auch der Erde $Y\alpha$ von Marignac an. Die erste Fraktion mit dem Atomgewicht 146 gab nur eine schwache Spur dieser Linie. Es ist demnach einleuchtend, dafs das Metall, welches dieses Spektrum giebt, basischer als Didym, aber weniger basisch als das Lanthan ist. Das Samarium ist weniger basisch als das Didym.

Als Didymchlorid einer Reihe fraktionierter Destillationen durch Wärme unterworfen wurde, fand Vf. dieselbe Linie in den Fraktionen, welche der Zersetzung am besten widerstehen; in den ersten Fraktionen dagegen wurde keine Spur davon gefunden. Ebenso zeigte sich die Linie in dem Spektrum der Fraktionen, welche durch Ameisensäure gefällt waren, woraus folgt, dafs das Formiat der Erde weniger löslich als die Formiate des Didyms und der Ceritoxyde ist. Das Doppelsalz mit Kaliumsulfat mufs ebenfalls wenig löslich sein.

Die Linie 4333,5 wurde schon im Jahre 1868 von Thalén in einem Gemenge von Lanthan und Didym beobachtet, welches von Bahr erhalten worden war. Er konnte diese nicht wiederfinden, als er im Jahre 1874 Didym und Lanthan prüfte, welches von dem Vf. selbst bereitet war. Hiernach mufste das diese Linie liefernde Oxyd durch widerholte Fraktionen, denen das Lanthan und Didym unterworfen war, beseitigt worden sein. Das Metall, das diese Linie verursacht, scheint das Didym in den meisten Mineralien zu begleiten. Man hat es in unreinem, aus Hjelmit, Monazit, Encolit, Orthit von Arendal, Cerit und Gadolinit extrahierten Didym gefunden.

Vf. macht diese Mitteilungen, um sich die weitere Untersuchung über das Didym zu sichern. (C. r. **94**. 1528—30. [5.*] Juni.)

Carnot, Über das *Chromphosphat und seine Anwendung in der Analyse sowie in der Industrie*. Wenn man eine schwach angesäuerte Lösung eines Chromsalzes mit einem Alkaliphosphat und Natriumacetat versetzt und zum Sieden erhitzt, so wird die ganze Menge des Chroms als Phosphat abgeschieden. Diese Fällung gelingt nicht nur mit den grünen, sondern auch mit den violetten Salzen, und zwar gleich gut mit dem Sulfat, dem Chlorid und dem Acetat, aber nicht mit dem Oxalat. Hat man ein Alkalichromat, so mufs man dasselbe zuerst mit Natriumhyposulfit versetzen, wodurch die Chromsäure reduziert wird, dann mufs man eine Stunde lang kochen. Das Phosphat ist grün und hat bei 100° die Formel $PO_5Cr_2O_3 + 6HO$. Es kann mit Wasser oder besser noch mit einer heifsen Lösung von Ammoniumacetat und Ammoniumnitrat ausgewaschen werden. Beim Glühen wird das Salz grau und geht in $PO_5Cr_2O_3$ über. Hat man eine gemischte Lösung eines Chromaluminiumsalzes, so verwandelt man ersteres in Chromat, fällt durch Zusatz von etwas Essigsäure und überschüssigem Natriumphosphat zuerst das Aluminium als Phosphat aus und behandelt dann die Chromatlösung, wie angegeben, mit Natriumhyposulfit.

In der Industrie könnte das grüne Chromphosphat seiner Farbe wegen Anwendung finden. Behufs seiner Darstellung nimmt man die Materialien in dem durch folgende Gleichung ausgedrückten Verhältnis: $2(CrO_3KO) + PO_5 3HO + 3(NaOS_2O_2) + 2(C_4H_3O_3HO) = PO_5Cr_2O_3 + 3S + 3(NaOSO_3) + 2(C_4H_3O_3KO) + 5HO$. In der That hat Vf. gefunden, dafs 2 Äq. neutrales Chromat (1,947 g) genau 3 Äq. Hyposulfit (3,720 g krystallisiert) verlangen. (C. r. **94**. 1313—15. [8.*] Mai.)

S. M. Jörgensen, *Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen.* IV. Über die *normalen Rhodochromsalze.*

Rhodochrombromid, $(HO).[Cr_2,10NH_3].Br_5,H_2O$;
Rhodochromchlorid, $(HO).[Cr_2,10NH_3].Cl_5,H_2O$:
Rhodochromgoldchlorid, $(HO).[Cr_2,10NH_3].{}^{Cl_3}_{2AuCl_4}.2H_2O$;
Rhodochromplatinchlorid, $(HO)[Cr_2,10NH_3]{}^{Cl_3}_{PtCl_6}$, $(HO)[Cr_2,10NH_3]{}^{Cl}_{2PtCl_6}.4H_2O$;
Rhodochromjodid, $(HO).[Cr_2,10NH_3].J_5,H_2O$;
Rhodochromnitrat, $(HO).[Cr_2,10NH_3].5NO_3$;
Rhodochromsulfat, $[HO.Cr_2,10NH_3]_2.5SO_4,2H_2O$;
Rhodochromdithionat, $[HO.Cr_2,10NH_3]_2.5S_2O_6,2H_2O$.

V. Über *basische Rhodochromsalze.*

Basisches Rhodochrombromid, $(HO).[Cr_2,10NH_3].{}^{OH}_{Br_4}.H_2O$;
basisches Rhodochromchloridjodid, $(HO).[Cr_2,10NH_3].{}^{OH}_{Cl_2J_2}$;
basisches Rhodochromdithionat, $(HO).[Cr_2,10NH_3].{}^{OH}_{2S_2O_6}.H_2O$.

(Journ. prakt. Chem. **25**. 321—46. Ende Mai. [April.] Kopenhagen.)

Jodin, Über das *photochemische Verhalten des Ferrioxalates.* Eine Lösung dieses Salzes, oder besser eine gemischte Lösung von Eisenchlorid und Oxalsäure zersetzt sich im Lichte nach der Formel:

$$2Fe_2Cl_6 + C_4H_2O_8 = 4FeCl + 2ClH + 4CO_2.$$

Obgleich diese Arbeit exothermisch ist und deshalb von der Lichtenergie nur eine präparative Arbeit von wenig bekannter Natur entlehnt, so scheint doch eine gewisse Proportionalität zwischen der Intensität des Lichtes und der der Reaktion zu bestehen. Dem entsprechend ist das Eisenoxalat auch zur Photometrie benutzt worden. Der Vf. bedient sich desselben seit einigen Jahren mit Vorteil bei seinen pflanzenphysiologischen Untersuchungen, um den Pflanzen die nötige Kohlensäure zu liefern. Hierdurch hat er gefunden, daſs die Lichtempfindlichkeit der Salzlösung sehr mit ihrer Konzentration variiert. Wenn man z. B. eine Lösung, welche $^1/_2$ Äq. (81,25 g) Eisenchlorid und $^1/_2$ Äq. Oxalsäure im Liter enthält, mit einer anderen vergleicht, welche von beiden 3 Äq. enthält, so findet man für die erstere eine fünf- bis sechsmal gröſsere Empfindlichkeit als für die zweite. Lösungen von mittlerer Konzentration zeigen auch eine mittlere Empfindlichkeit, ohne daſs indes Proportionalität herrscht. Die Empfindlichkeit scheint rascher abzunehmen, als die Konzentration wächst. Ein wesentlicher Faktor bei der Reaktion scheint das Eisenchlorid und das daraus durch Reduktion entstehende Eisenchlorür zu sein, welche beide als Moderator und als Regulator wirken, wenigstens zeigt der Versuch, daſs ein Überschuſs des Eisensalzes die Wirkung beträchtlich verlangsamt. So besitzt z. B. eine Lösung, welche 2 Äq. Eisenchlorid und 1 Äq. Oxalsäure besitzt, nur 15 p. c. von der Empfindlichkeit einer anderen Lösung aus gleichen Äquivalenten. Das photochemische Verhalten des Eisenoxalates steht im Zusammenhange mit dem beträchtlichen Absorptionsvermögen für die Strahlen des Spektrums. Der Vf. fand, daſs eine Lösung desselben sich im Sonnenlichte um 5—6° höher erwärmt als andere zur Vergleichung aufgestellte gleich gefärbte Lösungen von Urannitrat, Kaliumdichromat und selbst von Eisensalzen eines anderen Typus. (C. r. **94**. 1315—16. [8.*] Mai.)

W. N. Hartley, *Zur Geschichte der Cerverbindungen.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 202 bis 209; C.-Bl. 1882. 151.)

R. Cowper, *Analyse eines Stückes oxydierten Eisens vom Schiffe „Spartan“.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 256—59; C.-Bl. 1882. 284.)

Al. Gorgeu, Über die *basischen Manganosalze.* — *Manganosubsulfat.* Dieses bildet sich, wenn man eine warme 3—5 prozentige Kali- oder Natronlösung langsam in einen groſsen Überschuſs einer siedenden Lösung von Manganosulfat gieſst, welche 20—25 p. c. des krystallisierten Salzes enthält. Man erhält hierauf das Gemenge so lange im Sieden, bis der weiſse voluminöse Niederschlag vollständig in eine rosarote krystallinische Masse umgewandelt ist. Nach dem Absaugen auf porösem Porzellan erscheint dieses Sulfat in Form kleiner, rosenroter, gut ausgebildeter Krystalle, welche dem orthorhombischen Systeme angehören. Durch rasches Auswaschen werden sie in ihrer Zusammensetzung nicht geändert, sie verändern sich aber leicht an der Luft. Bis 200° kann dieses Salz er-

hitzt werden, ohne an Gewicht zu verlieren. Bei Dunkelrotglut entweicht Wasser, und bei heller Rotglut hinterbleibt ein Rückstand von reinem Mn_3O_4. Nach der Analyse hat das Salz die Zusammensetzung $3MnO,2SO_3 + 3HO$.

Manganosubnitrat. Dieses Salz wird erhalten, wenn man konzentrierte Natronlauge zu einer siedenden Lösung von Manganonitrat setzt, welche 60 p. c. des krystallisierten Salzes enthält; nachdem man das Sieden einige Minuten fortgesetzt hat, filtriert man das noch warme Gemenge und überläfst die klare Lösung der Abkühlung bei Abschlufs der Luft. Nach 24 Stunden findet man eine reiche Krystallisation von feinen Nadeln, welche man zuerst auf einem Filter sammelt, um die gröfste Menge der Mutterlauge ablaufen zu lassen, und dann auf porösem Porzellan bei Abschlufs von Licht ausbreitet. Das Salz besteht aus verfilzten glänzenden Nadeln des orthorhombischen Systemes. Es läfst sich im Dunkeln in Berührung mit Luft aufbewahren, ohne sich zu verändern, im Lichte aber bräunt es sich allmählich. Durch Wasser wird es rasch zersetzt unter Abscheidung von Manganoxydul. Beim Erhitzen geben die Krystalle schon unterhalb 100° Wasser und Untersalpetersäure ab; zwischen 160 und 170° hinterlassen sie wasserfreies glänzendes Mangansuperoxyd. Die Zusammensetzung des Salzes ist $2MnO,NO_5 + 3HO$.

Manganoxychlorür. Dasselbe entsteht, wenn man Natronlauge zu einer konzentrierten und warmen überschüssigen Lösung von Manganchlorür setzt; nach verlängertem Sieden wird der anfangs gelatinöse Niederschlag körnig und besteht dann jedenfalls aus einer Verbindung von Manganoxydul und Manganchlorür, denn er verändert sich an der Luft weit weniger rasch als das Manganoxydulhydrat und hält selbst nach lange fortgesetztem Auswaschen mit siedendem Wasser immer noch Chlor. Die Analyse gab wenig übereinstimmende Zahlen, doch läfst sich daraus schliefsen, dafs die Verbindung aus 1 Äq. Chlorür und 2 oder 3 Äq. Oxydul besteht. (C. r. **94.** 1425—27. [22.*] Mai.)

H. Baubigny, Über das *Nickelsulfhydrat.* Wenn man den Niederschlag, der in einer Lösung von Nickelsulfat in Schwefelwasserstoff entsteht, nach dem Absetzen filtriert, so bemerkt man, nachdem der Niederschlag auf dem Filter gesammelt ist, einen verstärkten Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher jedenfalls durch die Zersetzung eines Sulfhydrates des gewöhnlichen Nickelsulfides NiS entwickelt wird. Wegen der leichten Zersetzbarkeit dieses Sulfhydrates gelingt es nicht, dasselbe auf diesem Wege in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Durch folgenden Kunstgriff aber hat der Vf. dieses Ziel erreicht. Er schmolz in den Kolben seitlich zwei Kugelröhren an und versah jede Röhre mit einem Feilstrich. Dann wurde in den Kolben eine Lösung von neutralem Nickelsulfat gebracht und diese bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der Kolben verschlossen. Nachdem die Flüssigkeit die umgebende Temperatur angenommen hatte, wurde durch Neigen des Gefäfses der gröfsere Teil des Niederschlages in der einen Kugel angesammelt und der andere nun mit klarer Flüssigkeit gefüllt. Hierauf kühlte man den ganzen Kolben wieder auf 0° bis —1° ab, brach beide Röhren am Feilstrich durch, liefs dieselben rasch in zwei mit rauchender Salpetersäure gefüllte Gefäfse gleiten und schmolz diese vor der Lampe zu. Nachdem die Oxydation vollendet war, verdünnte man den Inhalt beider Kugeln mit Wasser, worin sich alles löste. In der einen Flüssigkeit, welche durch die Oxydation der klaren Lösung erhalten war, bestimmte man die Schwefelsäure, welche durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstanden war, resp. von dem zersetzten Sulfat herrührte. Ebenso wurde in dem anderen Gefäfse die Schwefelsäure bestimmt, und durch die Differenz beider erhielt man das Gewicht derjenigen Schwefelsäure, welche von dem mit Nickel verbundenen Schwefel herrührte. Endlich erhält man durch Bestimmung des Nickels in beiden Gefäfsen alle Daten zur Berechnung der Zusammensetzung des Niederschlages. Der Vf. gelangte in dieser Weise durch mehrere Analysen zu der Überzeugung, dafs der Niederschlag eine wirkliche Verbindung von Schwefelnickel mit Schwefelwasserstoff ist. (C. r. **94.** 1417—19. [22.*] Mai.)

H. Baubigny, *Einflufs der Spannung des Schwefelwasserstoffes auf eine Lösung von neutralem Nickelsulfat.* Aus den in der vorstehenden Mitteilung angegebenen Eigenschaften des Nickelsulfhydrates folgt, dafs die Bildung dieses Körpers von der Spannung des Schwefelwasserstoffs innerhalb des betreffenden Mittels abhängen mufs. Es läfst sich in der That leicht zeigen, dafs Variationen in der Spannung dieses in einer neutralen Lösung von Nickelsulfat aufgelösten Gases auch gewisse Variationen in dem Gewichte des nach einer gewissen Zeit gefällten Schwefelmetalls bedingen. Man kann dies entweder dadurch zeigen, dafs man ein und dieselbe Nickellösung in verschiedenem Grade mit Schwefelwasserstoff sättigt, oder dadurch, dafs man bei einem konstanten Verhältnis mit Schwefelwasserstoff und Nickelsulfat die zur Lösung dienende Wassermenge abändert. Die Bildung von Nickelsulfid in einer Sulfatlösung verlangt nicht eine Sättigung der letzteren mit Schwefelwasserstoff, aber das Gewicht des in einer gewissen Zeit gebildeten Sulfides ist um so geringer, je weniger reich die Lösung an Schwefelwasserstoff ist. Die nach der zweiten Methode erhaltenen Resultate sind nicht weniger glatt. Man stellt zwei

identische Lösungen von neutralem Nickelsulfat (1,100 g in 140 ccm Wasser) her, sättigt beide bei 0° mit Schwefelwasserstoff und schliefst das Gefäfs, in welchem die eine Lösung enthalten ist, sofort vor einer Lampe, die andere aber verdünnt man, bevor man sie schliefst, mit destilliertem Wasser, so dafs ihr Volum $5^1/_2$ mal so grofs, also 770 ccm wird. Hierauf überläfst man beide bei gewöhnlicher Temperatur sich selbt. Während nach Ablauf von 24 Stunden die Flüssigkeit des ersten Gefäfses nicht mehr als 0,191 g Sulfat enthielt, findet man in der zweiten 1,030 g Sulfat; demnach hat sich im zweiten Falle bedeutend weniger Nickelsulfid gebildet als im ersten, und zwar infolge der Verdünnung der Flüssigkeit, d. h. infolge der Verminderung der Tension des Schwefelwasserstoffes bei gleichbleibendem Verhältnisse zwischen Nickelsulfat und Schwefelwasserstoff. Diese Unterschiede bleiben auch noch bestehen, wenn man die Einwirkung einige Zeit dauern läfst, denn nach 28 Tagen findet man im ersten Gefäfse nicht mehr als 0,010—0,012 g Sulfat, am zweiten dagegen noch 0,517 g.

Wenn man eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff erhitzt, so vermindert sich die Löslichkeit des Gases mit der Zunahme der Temperatur; umgekehrt steigt in einem geschlossenen Gefäfse die Spannung des Gases fortwährend. Es war demnach interessant, zu sehen, ob durch Einwirkung von Wärme auf eine bei 0° gesättigte, in einem geschlossenen Gefäfse befindliche Lösung von neutralem Nickelsulfat die Bedingungen der Bildung des Sulfides modifiziert werden.

Wenn man eine solche Lösung im Wasserbade erhitzt, so nimmt die Masse des Niederschlages rasch zu, und nach Ablauf von 2—3 Stunden fand man von 1,1 g in 140 ccm in Wasser gelöstem Sulfat nur noch 0,007—0,008 g in der Flüssigkeit. Als die Lösung nach der Sättigung mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnt wurde, war das Resultat noch bemerkenswerter. Die Reaktion ging nämlich in geschlossenem Gefäfse genau so von statten, als in der nicht verdünnten Lösung, denn man fand nach vierstündigem Erhitzen auf 100° ebenfalls nur 0,008 g Sulfat.

Endlich wurde gefunden, dafs die Fällung durch Einwirkung von Wärme nur dann vollständig ist, wenn die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung nur wenig Sulfat enthält. Eine Lösung von 0,2 g neutralem Sulfat in 140 ccm Wasser enthielt nach zweistündigem Erhitzen auf 100° in geschlossenem Gefäfse nur noch 0,001 g, ein Resultat, welches man bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 4—5 Wochen erreicht.

Hieraus ergiebt sich folgendes:

1. Bei einer Temperatur von 100° erreicht man in verhältnismäfsig kurzer Zeit dieselbe Grenze der Fällung, welche bei gewöhnlicher Temperatur erst nach verhältnismäfsig sehr langer Zeit erreicht wird.

2. Die Fällung des Nickels ist um so vollständiger, je weniger konzentriert die Sulfatlösung ist. Sie ist so gut wie vollständig, wenn die Lösung im Liter nur 1 g Sulfat enthält.

3. Man kann nicht sagen, dafs die Fällung des Nickels aufhört, sobald der Säuregehalt der Flüssigkeit einen bestimmten Grad erreicht hat, weil die Grenze für jeden besonderen Fall variiert.

4. Endlich wird Vf. zeigen, dafs diese Einwirkung der Wärme auf eine Lösung von neutralem Nickelsulfat bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff zu einer genauen Trennung dieses Metalles von Mangan, Aluminium etc. benutzt werden kann. (C. r. **94**. 1473—75. [29.*] Mai.)

Michel Levy und **L. Bourgeois**, Über den *Dimorphismus des Zinnoxydes*. Erhitzt man 1 Tl. frisch gefälltes Zinnoxyd mit 4 Tln. Natriumcarbonat zur Weifsglühhitze und läfst dann noch $^1/_4$ Stunde lang auf das geschmolzene Gemenge Rotglühhitze einwirken, so beobachtet man an der Oberfläche die Bildung hexagonaler, stark glänzender, bis 1 mm grofse Tafeln. Um dieselben zu isolieren, wird die Schmelze mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, ausgewaschen und vorsichtig getrocknet. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als sechseckige Tafeln von schwach gelblicher Farbe. Sie besitzen die Zusammensetzung des natürlichen Cassiterits; da dieser dem tetragonalen Systeme angehört, so ist das Zinnoxyd dimorph. (C. r. **94**. 1365—66. [15.*] Mai.)

A. Ditte, *Einwirkung alkalischer Sulfide auf Zinnsulfür*. Das Zinnsulfür löst sich nicht merklich bei gewöhnlicher Temperatur in einer Lösung von Kaliummonosulfid; so lange letzteres nicht etwa 200 KS in 1000 Wasser enthält, findet man darin nur sehr geringe Spuren Zinn. Bei Lösungen von grofser Konzentration ist die Sache anders; in diesem Falle sieht man da sMetallsulfid sich allmählich verändern, und zwar um so rascher, je konzentrierter die Lösung ist; zuletzt geht es in eine graue schwammige Masse von reinem Zinn über. Auch in der Lösung findet man beträchtliche Mengen Zinn, jedoch nicht in Form von Sulfür, denn wenn man eine verdünnte Säure zusetzt, so scheiden sich gelbe Flocken von wasserhaltigem Zinnsulfid ab. Die Reaktion, welche zwischen dem Einfachschwefelkalium und dem Zinnsulfür stattfindet, ist demnach folgende:

1. Das Metallsulfid wird nicht angegriffen, so lange das Alkalisulfid nicht eine gewisse Konzentration erreicht; 2. wenn diese genügt, dafs die Bildung des Systemes $2SnS + KS$ weniger Wärme entwickelt als das System $SnS_2,KS + Sn$, so entsteht letzteres; das Zinnsulfür spaltet sich also in Metall und Sulfid, welches mit dem Alkalisulfid ein alkalisches Sulfostannat bildet. Genau derselbe Vorgang wurde bei der Einwirkung von Zinnoxydul auf Kali beobachtet:

$$2SnO + KO = SnO_2, KO + Sn.$$

Diese Spaltung des Zinnsulfürs geht um so rascher von statten, je konzentrierter und wärmer die Lösung ist: sie kann übrigens infolge eines sich bildenden Gleichgewichtszustandes unvollkommen bleiben; letzterer bildet sich, weil infolge der Bildung des Kaliumsulfostannates die Menge des unverbunden bleibenden Schwefelkaliums nicht mehr genügend ist, um die Spaltung einer neuen Menge Zinn zu bewirken. Wenn man mit einer sehr konzentrierten Lösung arbeitet, so zeigt die Reaktion noch eine Phase mehr; das Zinn, welches sich absetzt, ist dann fähig, das alkalische Sulfid unter Bildung von Kali und Entwickelung von Wasserstoff anzugreifen:

$$Sn + 3KS + 2HO = SnS_2KS + 2KO + H;$$

deshalb sieht man beim Erhitzen eines blanken Zinnbleches in einer fast gesättigten Schwefelkaliumlösung das Metall bald seinen Glanz verlieren, sich mit zahlreichen feinen Gasbläschen bedecken und Sulfostannat sich in der Flüssigkeit lösen. Diese Reaktion verläuft übrigens sehr langsam, selbst bei Siedehitze.

Die Erscheinungen sind etwas komplizierter, wenn man bei Zutritt der Luft arbeitet. Eine Lösung von Kaliummonosulfid in nicht ausgekochtem Wasser löst immer eine wenn auch geringe Menge Zinnsulfür, und wenn man einen Luft- oder Sauerstoffstrom hindurch leitet, so nimmt die Menge des gelösten Zinnes mit der Dauer des Versuches zu. Es ist bekannt, dafs der Sauerstoff das Einfachschwefelkalium zersetzt, indem sich Kali und Schwefel bildet; letzterer verbindet sich mit einer äquivalenten Menge Zinnsulfür zu Sulfid, welches in Berührung mit dem alkalischen Sulfid zu Sulfostannat wird. In der That entsteht auf Zusatz einer verdünnten Säure in der Flüssigkeit ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid; andererseits löst sich das unverändert gebliebene Zinnsulfür in einer verdünnten Lösung von Einfachschwefelkalium auf, sobald man ein wenig Schwefel zusetzt; zugleich verschwindet letzterer und die Flüssigkeit bleibt farblos. Auch die Auflösung einer kleinen Menge Zinnsulfür in einer verdünnten Lösung von Einfachschwefelkalium wird durch den atmosphärischen Sauerstoff veranlafst, indem sich Kali bildet, welches sich seinerseits an der Reaktion beteiligt. Wenn man zu Wasser, welches etwas Zinnsulfür suspendiert enthält, Kali hinzufügt, so wird jenes teilweise zersetzt:

$$SnS + KO = SnO + KS;$$

aber da andererseits das Zinnoxyd das Schwefelkalium zersetzt, $SnO + KS = SnS + KO$, so begrenzen sich beide Reaktionen und für jeden Temperaturgrad giebt es eine unbegrenzte Menge von Verhältnissen zwischen Einfachschwefelkalium und Kali, welche fähig sind, sich gegenüber von Zinnoxydul und Zinnsulfür das Gleichgewicht zu halten. Es mufs bemerkt werden, dafs diese Verhältnisse sehr ungleich sind; man findet z. B. bei 16° für die Zusammensetzung von Flüssigkeiten, welche nicht mehr auf einen Überschufs von Zinnsulfür wirken, folgendes:

Wasser	Einfachschwefelkalium	Kali
1000	5 g	62,7 g
„	8 „	129,5 „
„	11 „	202,4 „ .

Die Zersetzung des Zinnsulfürs durch Kali geschieht um so leichter, je höher die Temperatur oder je reicher die Lösung an Alkali ist; eine konzentrierte Lösung zerstört das Sulfür fast unmittelbar und hinterläfst nur metallisches Zinn, was eine doppelte Ursache hat: zuerst bildet sich Schwefelkalium, welches, sobald es eine bestimmte Konzentration angenommen hat, das Zinnsulfür spaltet; hierauf wandelt das Kali das entstandene Zinnoxydul in Metall und alkalisches Stannat um. Die Flüssigkeit enthält Kali, Einfachschwefelkalium, Kaliumstannat und Kaliumsulfostannat; wenn man Wasser zusetzt, so wird das Gleichgewicht gestört, und da eine kleine Menge Schwefelkalium genügt, um der Einwirkung einer viel gröfseren Menge von Kali das Gleichgewicht zu halten, so schwärzt sich das Zinn infolge der Bildung eines Niederschlages von Zinnsulfür an seiner Oberfläche. Es ist ausreichend, die Flüssigkeit zu konzentrieren, oder

ihr etwas Kali zuzusetzen, um diese Färbung wieder verschwinden und den Niederschlag sein metallisches Aussehen annehmen zu sehen. (C. r. **94.** 1419—22. [22.*] Mai.)

A. Ditte, *Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Zinnsulfür.* Reines Ammoniummonosulfid löst das Zinnsulfür nicht leichter als Kaliummonosulfid; ist aber Luft oder Sauerstoff zugegen, so wird das alkalische Sulfid zersetzt unter Bildung von Ammoniak und freiem Schwefel. Letzterer löst sich in der Flüssigkeit und färbt dieselbe gelb, aber das Zinnsulfür reduziert das Ammoniumpersulfid und verwandelt sich in Disulfid, welches sofort Ammoniumsulfostannat bildet. Das frei gewordene Ammoniak ist ohne wahrnehmbare Wirkung.

Die reinen alkalischen Monosulfide sind also in wenig konzentrierten Lösungen ohne Wirkung auf Zinnsulfür, welches sich keineswegs, wie man gewöhnlich annimmt, darin auflöst. Die kleinen Mengen Zinn, welche in diesen Lösungen enthalten sind, rühren daher, dafs bei der Darstellung des alkalischen Monosulfides sich die Einwirkung der Luft sehr schwer vermeiden läfst.

Dieses Verhalten hat in analytischer Beziehung eine gewisse Bedeutung. Das Zinnsulfür pflegt man zu den Sulfiden zu rechnen, welche in alkalischen Sulfiden löslich sind und dadurch von anderen unlöslichen Sulfiden getrennt werden können. Man bedient sich gewöhnlich hierzu des Ammoniumsulfhydrates, da dieses aber selten farblos ist, so löst es das Zinnsulfür in dem Mafse, als es überschüssigen Schwefel enthält; seine lösende Wirkung hört aber auf, sobald es in Monosulfid übergegangen ist. Das Zinnsulfür löst sich also teilweise und zwar um so mehr, je reicher das Ammoniumsulfhydrat an Schwefel ist. Diese Fehlerquelle ist leicht zu beseitigen, wenn man sich eines Schwefelammoniums bedient, in welchem man gröfsere Mengen von Schwefel aufgelöst hat. (C. r. **94.** 1470—73. [29.*] Mai.)

George A. König, *Einwirkung von Holzkohle auf eine Lösung von Goldchlorid.* Die Eigenschaft der Holzkohle, das Gold aus seiner Chloridlösung abzuscheiden, ist für ein amerikanisches Patent insofern verwertet, als es zur Trennung des Goldes von anderen Metallen benutzt wird. Filtriert man derartig gemischte Metalllösungen durch zerkleinerte Holzkohle, so wird nur das Gold durch letztere fixiert, während die übrigen Metalle gelöst hindurchlaufen. Der Vf. hat die Wirkungsweise der Kohle näher untersucht. Dieselbe läfst sich auf folgende Ursachen zurückführen: 1. Entweder wird das Gold durch die in der Kohle enthaltenen Alkalicarbonate gefällt, oder 2. durch reduzierende Gase, welche in der Kohle enthalten sind, in metallischem Zustande abgeschieden, oder 3. durch irgend eine physikalische Wirkung der Kohle auf diese fixiert, oder endlich 4. durch Kohle selbst oxydiert, indem sich diese unter dem Einflusse von Wasser und Chlor zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure umwandelt.

Der Vf. zerkleinerte gut gebrannte Holzkohle durch Stofsen und Sieben zu Stücken von 2 mm Durchmesser, digerierte dieselbe mit Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure zwölf Stunden lang, wusch sie dann mit verdünnter Säure und zuletzt mit destilliertem Wasser vollständig bis zum Verschwinden aller sauren Reaktion und erhitzte sie eine Stunde lang in einem bedeckten Tiegel zu heller Rotglut. Von der so gereinigten Kohle wurden 30 g in eine Halbliterflasche gebracht und diese zur Hälfte mit Wasser angefüllt. Hierauf erhitzte man eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers zum Sieden, um alle etwa doch in der Kohle eingeschlossenen Gase zu verjagen, und versetzte die Flüssigkeit mit einer Lösung von Goldchlorid, welche 1,452 g Gold enthält. Die wohl verschlossene Flasche überliefs man zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur der Ruhe, worauf die gelbe Farbe der Flüssigkeit vollständig verschwunden war. Es wurde nun ein doppelt durchbohrter, mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsröhre versehener Kork aufgesetzt und ein Strom Luft, der mehrere, mit Kali gefüllte U-Röhren passiert hatte, hindurch geleitet. Die austretende Luft mufste dann einen mit Barytwasser gefüllten Kaliapparat passieren. Es entstand hier sogleich eine weifse Trübung von ausgeschiedenem Bariumcarbonat. Die Menge des letzteren wurde dann bestimmt und auf Kohle berechnet, wodurch sich 0,0036 g C ergab. Vergleicht man diese Menge mit der nach der Formel

$$2(AuCl_3 + 3H_2O) + C_3 = Au_2 + 12HCl + 3CO_2$$

berechneten, so ergiebt sich, dafs nur etwa $^1/_{20}$ des Goldes durch die chemische Einwirkung der Kohle reduziert worden war. Eine Untersuchung der gewaschenen und getrockneten Kohle ergab, dafs verschiedene Stücke mit einem glänzenden Goldüberzuge bedeckt andere dagegen anscheinend unverändert geblieben waren.

Ein anderer Versuch wurde mit Lampenrufs ausgeführt, indem man denselben zuerst stark glühte, dann mit Wasser wiederholt auswusch und trocknete. 6 g wurden mit 100 ccm Wasser und einer Goldlösung versetzt, welche 0,2 g Gold entsprach. Auch hier beobachtete man eine geringe Entwickelung von Gas, doch wurde die Flüssigkeit nicht

entfärbt. Man fügte noch 6 g Lampenrufs hinzu und kochte drei Stunden lang am Rückflufskühler. Die filtrierte Flüssigkeit war noch gelb, auf dem Rufs aber ein Teil des Goldes niedergeschlagen, dessen Menge man nachträglich auf 0,0495 g, also auf etwa ein Viertel der ganzen Goldmenge bestimmte.

Diese Versuche zeigen, dafs die Abscheidung des Goldes durch Holzkohle zum Teil auf chemischer, zum Teil auf physikalischer Wirkung beruht, welche letztere bei dem Lampenrufs ausbleibt. (Journ. of the Franklin Inst. 1882. Mai; Chem. News **45**. 215. 19. Mai.)

Berthelot, *Untersuchungen über die Absorption der Gase durch Platin.* Vf. arbeitete mit Platin in verschiedener Form, welches er in kleine, mit Hähnen versehenen Glaskölbchen von ungefähr 75 ccm Inhalt brachte. Die Menge des Platins schwankte zwischen 50—120 g. Diese Kölbchen wurden in das Kalorimeter gebracht. Man evakuierte den Ballon, wog ihn und liefs dann das Gas eintreten, damit sich das Platin bei gewöhnlichem Drucke sättige. Dann wägt man wieder: die Gewichtsvermehrung ergiebt die Menge des absorbierten Gases. Nachdem dies geschehen, wurde das Gas zuerst in der Kälte und dann bei 200° mittels der Quecksilberpumpe extrahiert, wobei man jedesmal den Gewichtsverlust bestimmte. Endlich wurde das Metall noch in einer schwer schmelzbaren Glasröhre bis zur Erweichung des Glases erhitzt; diese Gegenprobe ist durchaus nötig, da man sonst leicht in den Fall kommt, die Wasserabsorption der Bildung eines Hydrürs zuzuschreiben, während sie in Wahrheit der Reduktion eines Platinsuboxydes entspricht, oder andererseits die Sauerstoffabsorption auf einen eigentümlichen Zustand des Platins zurückzuführen, während sie in Wahrheit durch die Oxydation eines Hydrürs veranlafst ist. Solche Hydrüre und solche Suboxyde scheinen häufig bei der Untersuchung der sehr verschiedenen Substanzen, die man Platinschwarz nennt, mit dem Platin selbst verwechselt worden zu sein.

Absorption von Wasserstoff durch Platin.

1. *Platinschwamm.* Der Platinschwamm absorbiert sein mehrfaches Volum Wasserstoff. Wird er auf 200° im Vakuum erhitzt, so giebt er nur ein Volum ab. Das gebildete Hydrür widersteht also dieser Temperatur. Man brachte das evakuierte und gewogene Kölbchen in das Kalorimeter und liefs Sauerstoff eintreten. Die ersten Blasen veranlafsten ein lebhaftes Glühen unter Wasserbildung. Nach der Gewichtszunahme des Ballons und dem Volum desselben berechnete man das Gewicht des zur Wasserbildung verbrauchten Sauerstoffes. Es wurden +25 cal für 8 g bei konstantem Drucke fixierter Sauerstoff entwickelt. Man kann annehmen, dafs der letztere vollständig zur Wasserbildung gedient hat, da das Volum des durch den Platinschwamm kondensierten Sauerstoffes kaum in Betracht kommt. Hieraus berechnet sich, dafs 1 g von Platinschwamm absorbierter Wasserstoff, welcher fähig ist, bei gewöhnlicher Temperatur durch freien Sauerstoff oxydiert zu werden, bei seiner Fixation durch Platin +9,5 cal entwickelt.

2. *Platin reduziert durch Ameisensäure.* Das zu den Versuchen dienende Platin hat der Vf. von Debray erhalten. Beim Erhitzen auf 550—600° im Vakuum gab es kein Gas ab. 65,255 g wurden in einen Ballon gebracht, den man evakuierte und in das Kalorimeter setzte, worauf man Wasserstoff eintreten liefs. Die Zunahme des Gewichtes betrug 0,0407 g; zieht man hiervon 0,0065 g, d. h. diejenige Menge, welche zur Ausfüllung des Vakuums nötig war, ab, so bleiben 0,0342 g auf das Platin fixiert. Die entwickelte Wärme betrug +14,2 cal für 1 g Wasserstoff, fixiert bei gewöhnlicher Temperatur und unter konstantem Drucke. Allein die Verbindung scheint ein Gemenge von zwei verschiedenen Hydrüren zu sein: das eine derselben ist dissociierbar und bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff oxydierbar; das andere ist beständiger. In der That liefsen sich in der Kälte 95 ccm Wasserstoff extrahieren an Stelle von 72 ccm, welche der Kapazität des Ballons, vermindert um das Volum des Platins, entsprechen. Man wog den Ballon von neuem und liefs Sauerstoff hinzutreten, wobei eine Wärmeentwickelung unter Bildung von Wasser stattfand. Die Gewichtszunahme nach Abzug des den leeren Raum erfüllenden Gases betrug 0,0765 g, und hiernach berechnet sich für 8 g Sauerstoff eine Wärmemenge von +25,8 cal. Diese Wärme kann vollständig auf die Bildung des Wassers zurückgeführt werden, da von dieser Platinvarietät nur eine äufserst geringe Menge Sauerstoff kondensiert wird. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme des durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur reduzierbaren Platinhydrürs gleich +8,7 cal, welcher Wert dem für den Platinschwamm gefundenen (9,5 cal) nahe kommt.

Aber dieses Hydrür entspricht nur 0,0096 g Wasserstoff, von denen 0,0342 g zuerst

fixierten; 23 ccm oder 0,0020 g wurden durch Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert; es bleiben demnach 0,0226 g fixiert, also nahezu $^2/_3$, und diese bilden ein Hydrür, welches durch Sauerstoff nicht sofort bei gewöhnlicher Temperatur reduziert wird. Dennoch ist dasselbe gegen die Einwirkung des Sauerstoffes nicht vollkommen indifferent, da Vf. fand, daſs letzterer kontinuierlich, aber langsam absorbiert wird. Dieses mehr beständige Hydrür wird durch Erhitzen zerstört. Nachdem man 29,5 g desselben in eine strengflüssige Röhre gebracht und dieselbe evakuiert hatte, wurde sie allmählich steigend bis zur Temperatur des erweichenden Glases erhitzt, wobei man nach und nach 127 ccm oder 0,0108 g Wasserstoff sammelte. Die obigen Zahlen geben 0,0103 an. Zurück bleibt Platin als Schwamm. Die Bildungswärme des zweiten Hydrürs kann aus den gegebenen Zahlen berechnet werden. Sie würde für 1 g H + 17,0 cal, also etwa doppelt soviel als die des weniger beständigen Hydrürs betragen. Die Gesamtmenge des absorbierten Wasserstoffes verhält sich zum Platin wie 1 : 20, und die des beständigen Hydrürs wie 1 : 30. Dies beträgt das achtzigfache Volum des Platins für dieses Hydrür und das 120fache Volum im ganzen. Diese Relationen werden unter dem Vorbehalte gegeben, daſs ein Teil des Platins frei geblieben sein kann.

Platinschwarz. Diese Substanz, erhalten durch Reduktion des Platins in einem alkalischen Mittel, soll, wie man annimmt, viel gröſsere Menge Wasserstoff absorbieren. Allein man begreift unter demselben Namen Körper sehr verschiedener Natur. Alle von dem Vf. untersuchten Proben enthielten groſse Mengen von Sauerstoff: es waren Suboxyde. Aus diesem Grunde absorbieren sie groſse Mengen Wasserstoff; allein dieser dient zu zwei Zwecken: der eine Teil reduziert das Oxyd und der andere bildet ein Hydrür. Bei einem Versuche wurde das Platinschwarz im Vakuum bis zur beginnenden Glasschmelztemperatur erhitzt. In diesem Zustande hielt er immer noch Sauerstoff, wenn auch in geringer Menge, zurück. 72 g in der obigen Weise in einem Kölbchen im Kalorimeter mit Wasserstoff in Berührung gebracht, absorbierten 0,0606 g Wasserstoff (nach Abzug der für den Inhalt des Kolbens berechneten Menge), und dabei entwickeln sich +12 cal für 1 g fixierten Wasserstoff; allein es bildet sich hierbei zugleich ein wenig Wasser. Es wurde hierauf bei gewöhnlicher Temperatur evakuiert und dann Sauerstoff in das Kölbchen gebracht. Der sofort bei gewöhnlicher Temperatur absorbierte Sauerstoff entsprach seiner Menge nach der Reduktion von nur $^1/_5$ des Wasserstoffes, während $^4/_5$ im Platinschwarz verblieben. Diese Resultate sind weniger glatt als die vorhergehenden; sie komplizieren sich durch die Zustandsänderungen des Platins, wie sich alsbald zeigen wird, doch bleiben sie ihrer allgemeinen Bedeutung nach den früheren analog.

Absorption von Sauerstoff durch Platin.

Welches auch der Zustand des Metalles sein mag, so giebt es stets, wenn es nach dem Evakuieren des Gefäſses mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird, eine wahrnehmbare Temperaturerhöhung. Allein die Gesamtmenge der Wärme war doch immer nur gering, z. B.

Mit Platinschwamm (117,6 g)	0,0083 cal
„ Platin durch Ameisensäure reduziert (66,3 g) . .	0,0094 „
„ Platinschwarz im Vakuum erhitzt bei Glasschmelzhitze (72 g)	0,0053 „.

Mit Platinschwarz im Vakuum erhitzt, bei niederer Temperatur dargestellt, mit Wasserstoff gesättigt und dann einige Zeit der Luft ausgesetzt (45,1 g) . 0,018 cal.

Diese Zahlen müssen um 0,0015 cal vermindert werden, um sie auf konstanten Druck zu beziehen. Sie entsprechen sehr geringen Volumen Sauerstoff, so daſs sich deren Volum nicht mit Sicherheit berechnen läſst.

Zustandsänderungen des Platinschwarz.

Das bei mäſsiger Temperatur getrocknete Platinschwarz (Suboxyd) gab bei der Behandlung mit Sauerstoff im Vakuum auffällige Resultate. Die Gewichtsmengen des fixierten Sauerstoffes waren in allen Fällen zu gering, um mit Genauigkeit berechnet werden zu können, aber die in jedem Falle entwickelte Wärme variierte mit der Zahl der vorgängigen Erhitzungen und Behandlungen:

Platinschwarz einmal auf 200° erhitzt (95,9 g) . .	+0,0595 cal
dasselbe dreimal auf 200° erhitzt	+0,0469 „
„ viermal „	+0,0125 „
„ fünfmal „	+0,0116 „.

Die ersten Wärmemengen würden, wenn man sie nur auf die Absorption des Sauerstoffes bezöge, eine enorm hohe Zahl ergeben, nämlich 92 cal für 1 g; sie entsprechen aber in Wirklichkeit einer progressiven Umwandlung des Platinschwarz ohne wahrnehmbare Änderung seiner chemischen Zusammensetzung.

Wenn man die chemischen Reaktionen, die das Platin ausüben kann, beurteilen will, so mufs man jedenfalls die oben besprochenen Hydrüre, von denen das eine eine Bildungswärme von 17 cal besitzt, sowie die Verbindungen, welche durch die Kondensation des Sauerstoffes entstehen und wirkliche dissociierbare Oxyde sind, deren Bildungswärme beträchtlich ist, in Rücksicht ziehen. Diese Art von Verbindungen und ihr Dissociationszustand spielen eine beträchtliche Rolle bei den sogen. Kontaktwirkungen des Platins, da dieseohne Zw eifel mit der Bildung unbeständiger Verbindungen zusammenhängen, welche fortwährend zerstört und wieder gebildet werden. Auch bei der Polarisation kommen diese Umstände in Betracht. Die elektromotorische Kraft, welche nötig ist, um das Wasser bei Gegenwart von Platin zu zersetzen, ist in der That die Differenz zwischen derjenigen, welche der einfachen Wirkung von Wasserstoff und Sauerstoff entspricht (+34,5 cal), und der Summe derjeniger, welche auf Rechnung der Bildung eines Hydrürs (+14,2 cal und selbst +17,0 cal) und eines Suboxydes kommen. Da dieses letztere zwar unbekannt, aber jedenfalls sehr beträchtlich ist, so erklärt es sich, dafs man selbst mit sehr schwachen Strömen Anzeichen von Elektrolyse beobachtet. Allein diese hört bald auf infolge der Änderungen der chemischen Konstitution und der Leitungsfähigkeit der Elektroden, um später wieder in dem Mafse zu beginnen, wie die mit dem Platin verbundenen Gase durch Diffusion beseitigt werden etc. In dieser Hinsicht mufs sich die negative Elektrode, welche viel Wasserstoff absorbiert, anders verhalten, wie die positive, die nur fast unwahrnehmbare Mengen Sauerstoff absorbiert. Was endlich die Entzündung eines Knallgasgemenges durch Platin betrifft, so erklärt sich diese durch die Bildung eines wenig beständigen Hydrürs und die Oxydation desselben durch freien Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Sobald der Wasserstoff mit dem Platin in Berührung kommt, so verbindet er sich damit und giebt eine gewisse Menge Wärme ab. Das so entstandene Hydrür wird durch Einwirkung des Sauerstoffes unter Wasserbildung oxydiert und entwickelt eine neue Wärmemenge. In dieser Weise steigt die Temperatur successive, bis das Platin zum Glühen kommt, wo es dann entzündend auf das Gasgemenge einwirkt. (C. r. **94.** 1377—83. [22.*] Mai.)

E. J. Mills und **R. L. Barr**, Über die *Fällung der Alaune durch Natriumcarbonat.* Es wurde eine Lösung von Kalialaun, welche 1 p. c. Aluminiumsulfat enthielt, und eine andere von Natriumcarbonat bereitet, welche einen Gehalt von 0,93038 p. c. hatte. Der Gehalt gleicher Volume beider Lösungen stand demnach in dem Verhältnisse $Al_2(SO_4)_3$: $3Na_2CO_3$. Eine bestimmte Menge der Natriumcarbonatlösung wurde in einem Becherglase abgemessen, durch Zusatz von Wasser auf 100 ccm gebracht und dann mit 100 ccm der Alaunlösung versetzt. Die Mischung blieb bei konstanter Temperatur eine Stunde stehen, worauf der Niederschlag abfiltriert und gewogen wurde. In dieser Weise wurde eine längere Versuchsreihe ausgeführt und die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt, woraus sich die Alaunmengen ergaben, die durch wechselnde Mengen Carbonatlösung zersetzt wurden. Die Fällung beginnt, wenn das Verhältnis ungefähr $Al_2(SO_4)_3$: $^3/_5 Na_2CO_3$ ist. Die Hälfte des Alauns wird gefällt mit $Al_2(SO_4)_3$: $^3/_2 Na_2CO_3$, und vollständige Fällung tritt ein bei einem Verhältnisse von $Al_2(SO_4)_3$: $^{12}/_5 Na_2CO_3$. Für Chromalaun wurden ähnliche Resultate erhalten. (Chem. N. **45.** 230. 26. [18.] Mai. London, Chem. Soc.)

S. M. Jörgensen, *Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen.* Die Rhodiumammoniaksalze verhalten sich völlig analog mit den Kobalt- und Chromammoniaksalzen. Das von VAUQUELIN zuerst dargestellte und von CLAUS analysierte Rhodiumchloridammoniak, $10NH_3, Rh_2Cl_6$, entspricht in jeder Beziehung den Chloropurpureochloriden des Kobalts und des Chroms. Der Vf. stellte daraus ein gelblichweifses Chloropurpureonitrat,

$$Cl_2.[Rh_2, 10NH_3].4NO_3,$$

dar. Ferner hat er mit aller Sicherheit die Existenz von Bromo-, Jodo- und Nitratopurpureorhodiumsalzen nachgewiesen. Auch kann er jetzt schon die Existenz von Roseo- und Xanthorhodiumsalzen bestimmt konstatieren. (Journ. prakt. Chem. **25.** 346—48. Ende Mai. Kopenhagen.)

A. Ditte, *Einwirkung von Kali auf Bleioxyd.* Bekanntlich löst sich Bleioxydhydrat in Alkalien und verwandelt sich beim Sieden der Flüssigkeit in wasserfreies Oxyd; der Vorgang ist aber je nach der Konzentration der Flüssigkeit sehr verschieden. Wenn man eine gewisse Menge Bleioxyd in Wasser suspendiert und wenig Kali zusetzt, unter der nötigen Vorsicht, dafs das Oxyd niemals mit einer zu konzentrierten Flüssigkeit in Berührung kommt und bestimmt dann das gelöste Oxyd, so beobachtet man zuerst nichts Auffallendes. Der Oxydgehalt wächst regelmäfsig mit der Konzentration der alkalischen

Flüssigkeit, aber bald ändert sich die Erscheinung; bei 25° z. B. nimmt das Gewicht des gelösten Oxydes, wenn die Konzentration der Flüssigkeit einem Verhältnisse von 3:10 entspricht, ein wenig ab, steigt aber bald wieder mit zunehmender Konzentration. Zu gleicher Zeit ändert das amorphe Hydrat sein Ansehen und geht in kleine durchsichtige, mikroskopische Krystalle über; die Löslichkeit nimmt abermals regelmäſsig mit der Konzentration zu, bis das Verhältnis von Kali zu Wasser 4:10 beträgt; hierauf aber tritt eine rasche Verminderung ein, worauf abermals eine Zunahme erfolgt. Berthelot hat gezeigt (Mécanique chimique **1.** 399), daſs beim Lösen von Kali in viel Wasser um so mehr Wärme entwickelt wird, je konzentrierter die Lösung ist, und andererseits, daſs die Bildung von Bleihydrat in geringem Grade exothermisch ist. Bringt man demnach Bleihydrat in Berührung mit Kalilauge von angemessener Konzentration, so kann diese nach dem Prinzip der gröſsten Arbeit dem Hydrat einen Teil seines Wassers entziehen, was in der That der Fall ist. Das Hydrat PbO,HO löst sich in mäſsig konzentrierten Flüssigkeiten; steigt die Konzentration, so bildet sich ein anderes krystallinisches Hydrat, 3PbO,HO, welches sich seinerseits wieder löst, bis die Flüssigkeit hinreichende Mengen Kali enthält, um wasserfreies Oxyd zu bilden, welches sich gleichfalls löst. Hiernach ist es leicht, die Unregelmäſsigkeiten in der Löslichkeit zu erklären. Die Kurve, durch welche dieselbe ausgedrückt wird, ist keine einfache, sondern besteht aus drei verschiedenen Teilen, von denen der eine der Löslichkeit des Hydrates PbO,HO, der andere der des Hydrates 3PbO,HO und der letzte der des Anhydrids entspricht. Diese Versuche wurden bei 25° gemacht, allein der Vorgang ist bei allen Temperaturen der gleiche, nur mit dem Unterschiede, daſs die Lösung je leichter eintritt, je wärmer die Flüssigkeit ist. Ändert man innerhalb gewisser Grenzen die Konzentration und die Temperatur, so erhält man ein Bleioxyd von sehr verschiedenem Aussehen.

In kalten Lösungen von der Konzentration 4:10 bildet sich das Hydrat 3PbO,HO auf Kosten des Hydrates PbO,HO leicht. Das beste Mittel, gute Krystalle zu erhalten ist, eine Kalilösung von 10—30 p. c. mit Hydrat zu sättigen bei einer Temperatur, welche ungenügend ist, das Hydrat zu zersetzen. Beim Abkühlen bilden sich schöne durchsichtige Krystalle in der Form abgeplatteter hexagonaler Prismen, deren spez. Gewicht 7,592 ist. Die Krystalle des wasserfreien Oxydes zeigen je nach den Umständen verschiedene Krystallformen und verschiedene Farben: rosa Würfel oder gelb bis grün gefärbte rhomboidale Blättchen, oder endlich Nadeln, welche durch Gruppierung derartiger Blättchen gebildet sind. Die Dichte variiert zwischen 9,1699 und 9,8835. (C. r. **94.** 1310—13. [8.*] Mai.)

Solthien, *Abscheidung von Silber aus Legierungen.* Die früheren Angaben (**81.** 68) werden dahin modifiziert, daſs die Lösung der Legierung in konzentrierter roher Salpetersäure nicht erst durch Salzsäure ausgefällt, sondern gleich mit Ammoniak übersättigt und dann das Silber mit Kupfer daraus gefällt wird. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 201—2. Ende März. Hoyerswerda.)

J. M. Eder und **G. Ulm,** Über das *Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron.* Aus der Zusammensetzung der Lösung des Quecksilberjodides in unterschwefligsaurem Natron, sowie aus deren Verhalten zu verschiedenen Reagenzien läſst sich der Schluſs ziehen, daſs in derselben ein Doppelsalz von der Formel $HgJ_2.(Na_2S_2O_3)_2$ enthalten ist. Dies ist ein ähnliches Doppelsalz wie das von Kessler dargestellte von Quecksilbercyanid mit unterschwefligsaurem Natron. (Monatsh. für Chem. **3.** 197—204. [9. Febr.] Wien.)

H. Debray, Über *einige Reaktionen des Quecksilberchlorids.* Das Quecksilberchlorid wird bekanntlich in wässeriger Lösung durch schweflige Säure in Kalomel verwandelt. Dies geschieht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Nähe des Siedepunktes aber sehr rasch. Die Reaktion tritt aber nicht ein, wenn in der Flüssigkeit eine gewisse Menge (zwanzigmal mehr als das vorhandene Chlorid beträgt) Chlornatrium vorhanden ist. Wird nun das Quecksilberchlorid, indem es sich mit den alkalischen Chloriden verbindet, durch schweflige Säure unreduzierbar? Diese Annahme wird durch die neueren Arbeiten von Berthelot unwahrscheinlich. Die Verbindungswärme der alkalischen Chloride mit Quecksilberchlorid (weniger als 1 cal) ist sehr gering im Verhältnisse zu derjenigen Wärmemenge, welche bei der Reduktion des Chlorides durch schweflige Säure entwickelt wird, 14,7 cal; aus diesem Grunde kann der Zusatz von Kochsalz diese Reduktion nicht verhüten, aber er kann gleichwohl die Bedingungen verändern. Wenn man in geschlossenen Röhren bei 120° arbeitet, so erhält man nach langer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von Calomel. Ohne Zweifel würde die Reaktion bei hoher Temperatur noch leichter erfolgen. Wie dem auch sei, so steht fest, daſs das Quecksilberchlorid bei Gegenwart eines groſsen Überschusses von alkalischem Chlorid durch schweflige Säure nicht reduziert wird, sobald man in offenen Gefäſsen arbeitet. Die Annahme, daſs hierbei ein anderes lösliches Reduktionsprodukt als Kalomel entstehen könne, weist Vf. zurück, denn

in der klaren Lösung entsteht nach dem Verjagen der schwefligen Säure auf Zusatz von Kali ein Niederschlag, welcher ausschliefslich aus Quecksilberoxyd besteht, ohne die geringste Spur von Quecksilberoxydul.

Die Fällung des Quecksilberchlorides durch Kali oder Natron bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von alkalischem Chlorid bietet ebenfalls interessante Eigentümlichkeiten dar. Setzt man zu einer Quecksilberchloridlösung allmählich eine Alkalilösung, so entsteht ein Niederschlag, dessen Farbe zwischen Gelb und Schwarz variiert, besonders wenn man die Flüssigkeit erhitzt. Dies rührt daher, dafs Oxychloride entstehen, deren Zusammensetzung mit den Verhältnissen des alkalischen Chlorides und des Alkalis variiert. Ist letztere im Überschusse, so werden alle Oxychloride zerstört und man erhält den wohl bekannten gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd. Die Gegenwart eines grofsen Überschusses von Kochsalz verhindert die Entstehung dieser intermediären Verbindung. Auf Zusatz von Alkali zu einer solchen gemischten Lösung erhält man augenblicklich den gelben Niederschlag, selbst wenn das Alkali in reichen Mengen zugesetzt wird; aber das Quecksilberoxyd wird nach einiger Zeit krystallinisch und ist dichter als das auf gewöhnlichem Wege durch Fällung erhaltene Oxyd.

Waren die Flüssigkeiten kalt, so ist die Farbe des Niederschlages gelb, bei Siedehitze mehr rot, sowie das durch Glühen von Quecksilbernitrat erhaltene Oxyd. Wie letzteres ist das rote, krystallinische, gefällte Oxyd durch trockenes Chlor unangreifbar. (C. r. **94**. 1222—24. [1.*] Mai.)

Kleine Mitteilungen.

Über die gegenwärtig gebräuchlichen Methoden der Galvanoplastik, von Bouilhet. Nachdem Vf. einen kurzen Überblick über die Geschichte der Galvanoplastik gegeben, sucht er durch Angabe einiger diesbezüglichen Zahlen die dermalige Bedeutung der galvanischen Versilberung klarzustellen. Eine einzige Fabrik in Paris, nämlich die von Christofle, schlägt jährlich mehr als 6000 kg Silber galvanisch nieder; seit dem Jahre 1842, seit welchem die Fabrik besteht, hat sie 169 000 kg Silber verarbeitet. Die Dicke des galvanischen Silberüberzuges ist im Mittel eine solche, bei welcher auf den Quadratzentimeter 3 g kommen. Die gesammte von dieser einzigen Fabrik seit ihrem Bestehen mit Silber überzogene Fläche berechnet sich danach auf mehr als 56 ha. Vf. schätzt die jährlich zur galvanischen Versilberung verbrauchte Silbermenge für Paris auf 25 000, und für Europa und Amerika auf etwa 125 000 kg, welches Quantum einen Wert von etwa 20 Mill. Mark repräsentiert.

Vf. geht hierauf über zur Beschreibung der dekorativen Wirkungen, welche man in der Galvanoplastik durch Überzüge mit grünem oder rotem Golde erzielen kann. Man erhält diese Überzüge, wenn man dem Goldbade Silber, resp. Kupfer beimischt. Dabei erwähnte er, dafs es sehr schwierig sei, die Zusammensetzung dieser Bäder so voraus zu bestimmen, dafs man einen Überzug von der gewünschten Farbe mit Sicherheit erwarten dürfte. Er gab dann ein empirisches Verfahren zur Herstellung solcher Bäder an.

Durch ein gewöhnliches braunes Goldbad, welches auf 1 1 5—6 g Gold enthält, läfst man einen elektrischen Strom hindurchgehen, wobei man als positive Elektrode eine Platte aus reinem Silber anwendet. Sobald das am negativen Pole sich niederschlagende Metall die gewünschte grüne Farbe angenommen hat, wird der Strom unterbrochen, die Silberelektrode wird durch eine solche aus grünem Golde ersetzt und nun kann das Bad weiter zum Vergolden angewendet werden. Um rotes Gold als Niederschlag zu erhalten, verfährt man in ganz gleicher Weise, mit dem einzigen Unterschiede, dafs man an Stelle des Silbers Kupfer anwendet.

Untersucht man die Zusammensetzung der so erhaltenen Bäder und der Niederschläge chemisch, so findet man das überraschende Ergebnis, dafs das Verhältnis der Bestandteile in dem Bade das umgekehrte von dem der Bestandteile im Niederschlage ist. So ist das grüne Stangengold aus $^2/_3$ Gold und $^1/_3$ Silber zusammengesetzt und das Bad, woraus es niedergeschlagen wird, aus $^1/_3$ Gold und $^2/_3$ Silber.

Vf. giebt hierauf ein Verfahren zur Herstellung eines teilweise galvanischen Überzuges bei einem metallischen Körper an. Die Zeichnung, welche schliefslich in Silber oder Gold ausgeführt sein soll, wird auf den zu überziehenden Gegenstand mit Bleiweifs aufgetragen. Darauf überzieht man den übrigen Teil der Oberfläche mit einem Firnis, welcher weder in Säuren noch in Alkalien angegriffen wird, und bringt das Ganze so vorbereitet in ein Bad von sehr verdünnter Salpetersäure, und zwar als positiven Pol einer Batterie, deren Strom durch das Bad geleitet wird. Dadurch wird das Bleisalz aufgelöst und das Metall an diesen Stellen angegriffen. Ist die Einwirkung der Säure genügend vorgeschritten, so hebt man den Gegenstand heraus, spült ihn ab

und bringt ihn sogleich als negative Elektrode in ein sehr schwaches galvanisches Silber-, resp. Goldbad. Dort bildet sich nun ein Niederschlag des betreffenden Edelmetalles, der in den durch Einwirkung der Säure entstandenen Vertiefungen sehr fest haftet. Sind diese Vertiefungen ausgefüllt, so wird das Verfahren unterbrochen, der Firnis entfernt und der Gegenstand einem Polieren mit der Hand unterworfen, welches den Zweck hat, den meist etwas erhabenen Niederschlag mit der Oberfläche des Gegenstandes abzugleichen. Soll ein Gegenstand in mehrmaliger Wiederholung ausgeführt werden, so benutzt man diese Methode zur Herstellung eines Modelles und stellt dann mit Hilfe der galvanoplastischen Methoden den Gegenstand mit den vertieften Zeichnungen her. Das Dekorieren geschieht in der oben beschriebenen Weise.

Zur Nachbildung von erhabenen Gegenständen auf galvanischem Wege hat im Jahre 1858 Lenoir ein Verfahren angegeben. Dasselbe bestand darin, als negative Elektrode das leitend gemachte Innere eines Abgusses des nachzubildenden Gegenstandes, als positive ein Netzwerk von Platindraht anzuwenden, das sich möglichst der Form der negativen Elektrode anschließt und dieser in allen Punkten sehr nahe ist.

Dieses Verfahren hat sich jedoch nicht bewährt, einesteils wegen der Schwierigkeit des Herstellens der positiven Elektrode, anderenteils auch, weil es erfordert, den ein verhältnismäßig großes Kapital darstellenden Platindraht für längere Zeit ruhig liegen zu lassen, zum Niederschlagen von 1 kg Kupfer für 120—140 Franken Platindraht auf einen Monat. In der Christofle'schen Fabrik ist deshalb dieses Verfahren durch ein von Gaston Planté vorgeschlagenes ersetzt worden. Bei diesem tritt an Stelle des Platinnetzes eine Bleielektrode, welche man viel leichter in eine der negativen Elektrode sich möglichst anschmiegende Form bringen kann. Dieselbe wird mit Löchern versehen, um der Flüssigkeit freie Zirkulation zu gestatten. Das Blei bedeckt sich sehr bald mit einer leichten Oxydschicht, wird dann der Sitz einer Sauerstoffentwickelung und wird nicht weiter angegriffen. Diese Sauerstoffentwickelung ist für die Regelmäßigkeit der Erneuerung der Flüssigkeit, die sich ja mit der Zeit erschöpft, von großer Wichtigkeit.

Die Vernickelung und galvanoplastische Nachbildung von Gegenständen in Nickel erfolgt in ammoniakalischen Bädern, über deren zweckmäßige Zusammensetzung viel gestritten worden ist. Vf. bezeichnet als Hauptbedingung für das schöne Aussehen und die gute Haltbarkeit des Überzuges, daß die Bäder neutrale oder doch nahezu neutrale sind und auch während der Operation neutral erhalten werden. Sonst wird der Überzug grau und brüchig. Die Gegenwart von Kali oder Natron in einem neutralen ammoniakalischen Bade stört keineswegs, doch ist das beste Nickelbad ein neutrales doppeltschwefelsaures Ammoniakbad.

Vf. schreibt die Ausdehnung, welche die Vernickelung während der letzten Jahre gewonnen hat, weniger einer besseren Zusammensetzung der Bäder zu, als vielmehr der Anwendung der Gramme-Maschine, als einer besseren, konstanteren und viel billigeren Elektrizitätsquelle gegenüber der bis dahin angewandten galvanischen Batterie.

Seit dem Jahre 1871 benutzt die Christofle'sche Fabrik nach mehreren vorausgegangenen ungenügenden Versuchen mit magnetelektrischen Maschinen eine Gramme-Maschine, welche bei 300 Touren in der Minute stündlich 600 g Silber in vier in parallele Zweigleitungen geschalteten Bädern niederschlägt.

Durch die Anwendung der Gramme-Maschine sind auch die Herstellungskosten der galvanischen Überzüge sehr herabgegangen. Bei Anwendung einer galvanischen Batterie betrugen nämlich die Kosten des Stromes, der zum Niederschlagen von 1 kg Silber erforderlich war, 3,87 Frks. Bei der Gramme-Maschine betragen diese Kosten, wenn man die Verzinsung und Amortisation des Anlagekapitales in Rechnung zieht, nur 94 Centimen auf 1 kg Silber. (Vortrag, gehalten während der Elektrizitätsausstellung in Paris; Elektrotechn. Ztschr. **3.** 203—4.)

Produktion von Bessemerstahl. Dieselbe stellt sich für England und die Vereinigt. Staaten wie folgt (in Groß-Tons à 1015,94 kg):

	Gesamtproduktion		per Konverter	
Jahr	England	Ver. Staaten	England	Ver. Staaten
1877	750 000	500 524	—	—
1878	807 527	653 773	—	—
1879	834 511	829 439	12 641	41 472
1880	1 044 382	1 074 261	13 125	48 830
1881	1 441 719	1 374 248	17 582	56 500

(Eng. and Min. Journ. **23.** 171; Österr. Ztschr. **30.** 268. 3. Juni.)

Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd. Wasserstoffsuperoxyd wird seit einiger Zeit vielfach zum Bleichen von Schmuckfedern, Seide, Haaren und Elfenbein verwendet. Die unter der Bezeichnung Aureoline, Blondeur, Goldfeenwasser, Golden Hairwater etc. in den Handel gebrachten Haarbleichmittel enthalten als wirksamen Bestandteil Wasserstoffsuperoxyd. Nach den

von P. Ebell im Hannoverschen Bezirksverein deutscher Ingenieure gemachten Mitteilungen müssen sämtliche Stoffe, welche mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht werden sollen, zunächst entfettet werden, um sie für die wässerige Wasserstoffsuperoxydlösung benetzbar zu machen.

Haare werden zu diesem Zwecke mit einer dreiprozentigen Lösung von kohlensaurem Ammonium 12 Stunden bei 30° behandelt, gespült, mit Seife nachgewaschen und nochmals mit einer Ammoniumcarbonatlösung entfettet. Nun werden sie in ein Bad von einer mit Ammoniak völlig neutralisierten, dreiprozentigen, wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd versenkt. Man läfst sie in dem Bade liegen, bis eine genügende Bleiche erzielt ist, oder man nimmt sie nach einiger Zeit heraus, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur und wiederholt das Eintauchen. Schwarze Haare werden nicht völlig weifs, sondern nur licht goldblond.

Federn werden mit Benzin oder einer ein- bis zweiprozentigen Ammoniumcarbonatlösung entfettet, an der Luft getrocknet und nun ebenfalls in die mit Ammoniak neutralisierte dreiprozentige Wasserstoffsuperoxydlösung getaucht, welche sich vor Licht geschützt in einem Glas- oder Thongefäfse befindet. Es empfiehlt sich die Anwendung einer Reihe von Bädern, welche systematisch erschöpft werden. Ist die Bleiche nach 1 bis 2 Tagen beendet, so werden die Federn mit reinem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Um die Fäserchen zur völligen Entfaltung zu bringen, taucht man die trocknen Federn wiederholt in Benzin ein und verdunstet dieses durch Bewegung an der Luft. Durch die entweichenden Benzindämpfe tritt völlige Auflockerung ein. Zu unterstützen ist diese Wirkung durch Streichen über die scharfe Seite eines Messers. Hiernach sind die Federn je nach Wunsch zu kräuseln.

Zum Bleichen der Rohseide, namentlich der sogen. Tussahseide, ist ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd zu empfehlen. Nach dem Degummieren der Rohseide durch Behandlung mit Seifenbädern verschiedener Konzentration, zuletzt Kochen mit konzentrierten Seifenlösungen empfiehlt sich eine Nachbehandlung mit kohlensaurem Ammonium. Die entschälte Seide ist dann nach demselben Verfahren, wie bei den Haaren erwähnt, mit Wasserstoffsuperoxyd zu behandeln. Auch hier hat sich Alkohol, unter Umständen mit wenig Glycerin versetzt, für die Nachbehandlung bewährt. In entsprechender Weise können Knochen, Elfenbein und ähnliche Stoffe, selbst Zuckersäfte u. dergl. gebleicht werden. (Wagner's Jahresber. 1880. 349; Pol. J. **244.** 246—47. Anfang Mai.)

Prüfung amerikanischer Thonerde auf ihre Feuerbeständigkeit. Die zu dreieckigen Prismen geformten Thone wurden in Höhlungen bedeckter Graphit- und Thonerdeplatten unter gleichen Verhältnissen im Sefström-Ofen mit seitlicher Windzuführung und im Deville-Ofen mit Windzuführung von unten 30 Min. erhitzt und aus der Veränderung der Kanten und Ecken der Prismen auf die Feuerbeständigkeit des Thones geschlossen. Der letztere Ofen gab höhere Temperatur (Blauglühhitze) als ersterer; Platin schmolz wegen Bildung von Kohlenplatin in den Graphitplatten schon in niedrigeren Temperaturen, in den Thonerdeplatten erst in den höchsten, während letztere von den Thonen mehr angegriffen wurden. In einer ausführlichen Zusammenstellung sind die Resultate der Versuche enthalten. (Geolog. Übersicht von New-Jersey 1881. 180; B.-H.-Z. **41.** 223. 9. Juni.)

Darstellung von Baryt, von E. J. Maumené. (D. P.). — Wenn schwefelsaures Barium mit Eisenoxyd auf 1000—1200° erhitzt wird, so entweichen schweflige Säure und Sauerstoff, zurückbleibt eine Verbindung von $Fe_2O_3.BaO$, welcher jedoch das Bariumoxyd nicht durch Wasser entzogen werden kann. Sie wird daher bei Rotglut mit Wasserstoff reduziert, worauf das Bariumoxyd von dem metallischen Eisen getrennt werden kann. Wird das reduzierte Gemisch von Eisen und Bariumoxyd mit Schwefelbarium behandelt, so erhält man Bariumoxyd und Schwefeleisen:

$$Fe_2.BaO + 2BaS + 2H_2O = 3BaO + 2FeS + 2H_2.$$

(Pol. J. **244.** 254—55. Anfang Mai.)

Prüfung des Chloroforms. Yvon hat ein neues Mittel angegeben zur Prüfung des Chloroforms auf Reinheit von Zersetzungsprodukten des Alkohols durch Chlor, und zwar besteht dasselbe in einer stark alkalisch gemachten Lösung von übermangansaurem Kali, die von unreinem Chloroform alsbald entfärbt oder vielmehr grün gefärbt werden soll. Ein besonders als Anästhetikum anzuwendendes Chloroform soll man nach ihm durch wiederholtes Schütteln mit obiger Lösung, bis dahin, dafs diese nicht mehr entfärbt wird, Trocknen mit kohlensaurem Kali und Destillieren, darstellen.

Clork und Dott erklären diese Probe für unbrauchbar, die Reduktion des übermangansauren Kalis finde nicht sowohl oder nicht nur durch die chlorhaltigen Zersetzungsprodukte des Alkohols statt, als vielmehr auch durch den Alkohol selbst, den man, auf Erfahrung gestützt, jetzt dem absoluten Chloroform stets zuzusetzen pflege, um dasselbe im Lichte haltbarer zu machen.

Clork fand, dafs Chloroform, nach Yvon's Angabe gereinigt, trotzdem einen schlechten Ge-

ruch hatte und mit konzentrierter reiner Schwefelsäure geschüttelt letztere tief braun färbte, zum Zeichen, dafs es noch Unreinigkeiten enthielt, die vom übermangansauren Kali nicht zerstört waren.

REDWOOD vermutet, dafs die Geneigtheit des Chloroforms, im Lichte sich zu zersetzen, durch eine zur Reinigung desselben verwendete salpetersäurehaltige Schwefelsäure verursacht würde, aber DOTT behauptet, dafs absolutes Chloroform, d. h. solches ohne den schützenden Alkoholzusatz, immer durch Licht leicht zersetzbar sei, auch wenn man bei der Darstellung vollkommen reine Schwefelsäure angewendet habe. (Pharm. Journ. and Transact; Arch. Pharm. [3.] **20.** 373—74. Ende Mai.)

Zur raschen und einfachen Darstellung von Sauerstoff empfiehlt VORACEK etwas übermangansaures Kali mit Wasserstoffsuperoxyd zu übergiefsen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln sich reichliche Mengen von Gas; die Bereitung ist im Vergleich zu der aus chlorsaurem Kali etc. ganz ungefährlich, erfordert gar keine Umstände, kann vielmehr in jedem Medizinglase vorgenommen werden. Wenn Wasserstoffsuperoxyd bequem zur Hand ist, ist diese Methode der Sauerstoffbereitung schon empfehlenswert.

Die „Industrie-Blätter" (Nr. 15) bemerken hierzu, dafs man Sauerstoff auf kaltem Wege ebenso gut und wohlfeiler aus dem käuflichen Bariumsuperoxyd bereiten kann. Man versetzt zu diesem Zwecke eine gesättigte Kaliumdichromatlösung mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und setzt beispielsweise 100 ccm dieser Mischung zu 15 g Bariumsuperoxyd. Es beginnt sofort reichliche Sauerstoffentwickelung, welche durch gelindes Schütteln noch beschleunigt wird. Statt des doppeltchromsauren Kalis kann auch übermangansaures Kali angewandt werden, doch ist ersteres wegen seiner Billigkeit und gröfseren Löslichkeit vorzuziehen. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 369—70. Ende Mai.)

Inhalt: Baubigny, H., Nickelsulfhydrat 453; Einflufs der Spannung des Schwefelwasserstoffes auf Nickelsulfat 453. — Berthelot, Absorption der Gase durch Platin 457. — Bouilhet, Galvanoplastik 461. — Carnot, Chromphosphat und seine Anwendung 451. — Cleve, P. T., Vorläufige Notiz über das Didym 451. — Colson, A., Carbosiliciumverbindungen 450; Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Silicium 450. — Cowper, R., Analyse von oxydiertem Eisen vom Schiffe „Spartan" 452. — Debray, H.. Reaktionen des Quecksilberchlorides 460. — Ditte, H., Einwirk. alkalischer Sulfide auf Zinnsulfür 454; Einwirk. von Ammoniumsulfhydrat auf Zinnsulfür 456; Einwirk. von Kali auf Bleioxyd 459. — Eder, J. M., und G. Ulm, Verhalt. von Quecksilberjodid zu unterschwefligs. Natron 460. — Gorgeu, Al., Basische Manganosalze 452. — Hartley, W. N., Geschichte der Cerverbindungen 452. — Jodin, Photochemisches Verhalten des Ferrioxalates 452. — Jörgensen, S. M., Chemie der Chromammoniakverbindungen 452; Rhodiumammoniakverbindungen 459. — König, A. G., Einwirk. von Holzkohle auf Goldchlorid 456. — Kraut, K., Magnesia alba 451. — Levy, M., und L. Bourgeois, Dimorphismus des Zinnoxydes 454. — Maumené, E. J., Darstellung von Baryt 463. — Mills, E. J., und R. L. Barr, Fällung der Alaune durch Natriumcarbonat 459. — Produktion von Bessemerstahl 462. — Prüfung amerik. Thonerde auf ihre Feuerbeständigkeit 463. — Prüfung des Chloroforms 463. — Rammelsberg, C., Phosphate des Thalliums und Lithiums 450. — Solthieu, Abscheidung von Silber aus Legierungen 460. — Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd 462. — Voracek, Zur raschen und einfachen Darstellung von Sauerstoff 464. — Wroblewsky, S., Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser 449.

ANZEIGEN.

Verlag von **Friedrich Vieweg** und **Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Lehr- und Handbuch der Thermochemie

von

Dr. Alex. Naumann,

Prof. der Chemie an der Universität Giefsen.

gr. 8. geh. Preis 15 Mark.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 30. **Chemisches Central-Blatt.** 26. Juli 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

T. E. Thorpe, *Einwirkung der Oxychloride des Schwefels auf Silbernitrat.* Das Thionylchlorid, $SOCl_2$, wirkt mit großer Energie auf Silbernitrat ein unter Bildung von Nitrosulfonchlorid und Chlorsilber, wie es scheint nach der Formel:

$$SOCl_2 + AgNO_3 = SO_2\begin{cases}Cl\\ONO\end{cases} + AgCl.$$

Das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, ist ohne Einwirkung. Die Flüssigkeit kann von dem Salze abdestilliert werden, ohne daß letzteres eine merkliche Zersetzung erleidet. Die Chlorsulfonsäure, SO_2OH,Cl, wirkt ebenfalls heftig ein unter Bildung von Chlorsilber und sogenannten Bleikammerkrystallen oder Nitrosulfonsäure. Die Reaktion scheint übrigens in zwei Phasen zu verlaufen: das Oxynitrosulfonanhydrid, $\left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}ONO\\O\\ONO_2\end{matrix}$, oder Oxynitrosulfonanhydrid, $\left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}ONO\\O\\ONO\end{matrix}$ und Wasser. Beide Substanzen wirken aufeinander ein unter Bildung von Nitrosulfonsäure und Abscheidung von freiem Sauerstoff:

$$\text{I. } 2SO_3HCl + 2AgNO_3 = S_2N_2O_{10} + 2H_2O + 2AgCl$$

oder:

$$2SO_3HCl + 2AgNO_3 = S_2N_2O_9 + 2H_2O + 2AgCl + O$$

und:

$$\text{II. } S_2N_2O_9 + H_2O = 2\left(SO_2\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}\right).$$

(Journ. Chem. Soc. **41**. 297. Juni.)

Hans Jahn, Über die *Dampfdichte des Broms.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1238—43. 12. Juni. [15. Mai.] Wien.)

W. Zorn, Über eine *neue Darstellungsweise der untersalpetrigen Säure.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1258—59. 12. Juni. [26. April.] Heidelberg.)

T. E. Thorpe, Über die *Einwirkung von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 297; C.-Bl. 1882. 339.)

L. Claissen und **F. E. Matthews,** Über die *Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Cyanwasserstoff.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 264—68; C.-Bl. 1882. 340.)

H. E. Roscoe, Über *einige im Samarskit vorkommende Erdmetalle.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1274—80; Journ. Chem. Soc. **41**. 277—82; C.-Bl. 1881. 341.)

H. E. Roscoe und **A. Schuster,** Über das *Spektrum des Terbiums.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 283—87; Ber. Chem. Ges. **15**. 1280—85; C.-Bl. 1881. 370.)

T. E. Thorpe, Über das *Verhalten von Zink, Magnesium und Eisen als Reduktionsmittel für angesäuerte Ferrisalzlösungen.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 287—96; C.-Bl. 1882. 342.)

H. Baubigny, *Einwirkung der Wärme auf eine saure Lösung von Nickelsulfat bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff.* Der Vf. hat in einer seiner letzten Mitteilungen gezeigt, daſs eine Lösung von Nickelsulfat durch Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt wird, wenn man soviel freie Schwefelsäure zusetzt, daſs dieselbe $^1/_4$ der im Sulfat enthaltenen Menge beträgt. Die Bedingungen ändern sich aber mit der Temperatur. Bei 100° z. B. ist, wenn die Menge der freien Säure begrenzt ist, die Fällung des Nickels als Sulfid möglich und erfolgt um so rascher, je kleiner das Verhältnis der überschüssigen Säure zu dem neutralen Sulfat ist, welches auch die Konzentration der Salzlösungen sein möge. Es folgt daraus, daſs, wenn man zwei Lösungen von gleichem Volum, z. B. 140 ccm hat, von denen die eine 1,100 g, die andere 0,110 g neutrales Sulfat, d. h. nur den zehnten Teil von jener enthält, und wenn man zu jeder das gleiche Gewicht freie Säure, z. B. 0,567 g (Gewicht der Säuremenge, welche in 1,100 g Nickelsulfat enthalten ist) zusetzt, durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° den gröſsten Teil des Nickels aus der ersten Lösung abscheiden kann, während die zweite nur Spuren von Sulfid giebt, obgleich sie wie die erste bei 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, bevor man sie in die Röhre einschloſs. Der Versuch zeigt in der That, daſs, wenn das Verhältnis der überschüssigen Säuren zu dem neutralen Sulfat kleiner als die Einheit ist, die Bildung des Sulfids eintritt, sobald die Temperatur sich 100° nähert, daſs dagegen, wenn das Verhältnis die Einheit überschreitet, das Sulfid sich schwierig bildet und mitunter eine Stunde und noch mehr Zeit vergeht, bevor die Reaktion beginnt: dies ist der Fall, wenn die Menge der freien Säure viermal so groſs ist, als die der im Sulfat enthaltenen Säure; endlich, daſs, wenn das Verhältnis 5 beträgt, eine Einwirkung gar nicht mehr stattfindet. Sobald indes die Bildung des Sulfides begonnen hat, vollendet es sich bis zu einer gewissen Grenze, welche mit den Versuchsbedingungen variiert.

Diese progressive Umwandlung des Nickelsulfates in Nickelsulfid innerhalb einer erwärmten Lösung, welche einen Überschuſs von Säure enthält, erinnert an das bei gewöhnlicher Temperatur in neutraler oder nahezu neutraler Lösung bereits beobachtete Phänomen. Es ist demnach ganz am Ort, anzunehmen, daſs bei 100° ebenso wie bei 0° eine Reaktion gleichartig von statten geht. In der That, obwohl die Dissociationsspannung des Nickelsulfhydrates, sowie die Spannung des Schwefelwasserstoffgases selbst mit der Temperatur zunimmt, sobald man die Lösung erhitzt, muſs doch, wenn die letztere Spannung rascher wächst als die Dissociationsspannung des Sulfhydrates, die Fällung von Nickelsulfid durch diesen Umstand begünstigt werden, solange wenigstens ein zu groſser Überschuſs von freier Säure sich der Bildung des Sulfides nicht widersetzt. Alle Beobachtungen scheinen diese Erklärung zu bestätigen, doch beschränkt sich der Vf. auf die Mitteilung des folgenden Versuches.

Wenn man eine Lösung von neutralem Nickelsulfat (0,200 g in 140 ccm Wasser) bei 0° mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und die fünffache Menge freier Säure (0,516 SO_3) von der im Salz enthaltenen zusetzt, so ist die Menge des nach dreistündigem Erhitzen auf 100° gebildeten Nickelsulfides gleich Null. Die Fällung beginnt aber sofort bei dieser Temperatur, wenn man ein vorher mit in die Röhre gethanes Gläschen zerbricht, welches soviel Sulfid enthält, als aus 0,400 g neutralem Sulfat sich bildet. Erhitzt man nun noch drei Stunden lang auf 100°, so enthält die Flüssigkeit nach dieser Zeit nur noch 0,43 g Nickelsulfat, und dies allein infolge der Thatsache, daſs das Verhältnis zwischen dem Gewicht der Säure und dem Metall vermindert worden ist. Ersetzt man bei diesem Versuch das Nickelsulfid durch ein äquivalentes Gewicht von Kupfer- oder Zinksulfid, so erhält man ähnliche Resultate wie die, über welche früher bei den Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur berichtet wurde. Das Kupfersulfid wirkt wie das Nickelsulfid, während das des Zinks keine Änderung in der Flüssigkeit hervorbringt.

Bei allen diesen Versuchen in geschlossenen Gefäſsen kommt, worauf schon früher hingewiesen wurde, viel auf das Verhältnis zwischen dem Volum des eingeschlossenen Gases und der Flüssigkeit an. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Einfluſs zu vernachlässigen; wenn man aber bei 100°, wo die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes in Wasser weit geringer ist als bei 0°, arbeitet, so tritt der Einfluſs des Gasraumes um so mehr hervor, je gröſser derselbe im Verhältnis zu dem der Flüssigkeit ist. Der Schwefelwasserstoff strebt, sich aus der Lösung zu entwickeln, und seine Entwickelung wird um so beträchtlicher sein, je gröſser der Gasraum ist, weil die Menge des in der Flüssigkeit zurückgehaltenen Schwefelwasserstoffes von dem Druck des Gases abhängt, da hiernach die Lösung, wenn der Gasraum groſs ist, weniger Schwefelwasserstoff zurückhält, so ändern sich die Bedingungen im Vergleich zu dem Falle, wo der freie Gasraum nur klein ist. Dies wird in der That auch durch den Versuch bestätigt. Ist der Gasraum im Verhältnis zum Volum der Flüssigkeit klein, so sieht man, wenn man die schwach saure Flüssigkeit allmählich mehr und mehr erhitzt, die Reaktion in der ganzen Flüssigkeit zu gleicher Zeit stattfinden. Wenn dagegen der freie Gasraum groſs ist, so ist die Reaktion

viel langsamer, und sie beginnt stets an der Trennungsfläche der Flüssigkeit und des Gases. Was die Menge des Sulfides betrifft, welches unter diesen verschiedenen Bedingungen nach einer gewissen Zeit abgeschieden wird, so ist dieselbe um so gröfser, je kleiner der Gasraum ist. Dies ergiebt sich aus dem Vergleich der Versuche 1 und 2 oder 3 und 4 der folgenden Tabelle.

Nr.	Zeit der Erhitzung in Stunden	Volum des Gasraumes	Volum der Flüssigkeit	$NiOSO_3$ angewendet	Freie Säure SO_3 im Überschusse	$NiOSO_3$ erhalten nach der Fällung von NiS
1	4	6 Vol.	1 Vol.=140 ccm	1,100	0,567 g	1,731
2	4	$^1/_6$ „	1	1,100	0,567	0,934
3	4	$^1/_6$ „	1	0,200	0,103	0,199
4	4	1 „	1	0,200	0,103	0,182
5	7,30	6 „	1	1,100	0,567	0,992

Da alle diese Versuche unter genau vergleichbaren Bedingungen ausgeführt wurden, weil das Gewicht der überschüssigen Säure immer gleich dem der im Salze enthaltenen ist, so kann man hieraus folgende Schlüsse ziehen:

1. Für saure, sowie für neutrale Lösungen, wenn das Gewichtsverhältnis zwischen Säure und Metall konstant bleibt, erfolgt die Fällung des Nickels um so vollständiger, je verdünnter die Salzlösung ist.

2. Für jedes beliebige Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsvolum nimmt die Fällung mit der Zeit zu. (C. r. **94**. 1595—98. [12.*] Juni.)

Jean Krutwig, Über das *bleiigsaure Silbersalz und die quantitative Bestimmung des Silbers in Bleierzen*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1264—67. 12. Juni. [20. Mai.] Lüttich.)

D. Tommasi, *Einwirkung von Aluminium auf Kupfer*. Das Aluminium wirkt selbst bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Lösung von Kupferchlorid ein. Die Reaktionsprodukte sind Wasserstoff, Kupfer und ein Aluminiumoxychlorid, dessen Zusammensetzung nach der Konzentration der Kupferlösung variiert. Enthält diese 31,25 p. c. $CuCl_2$, so erhält man ein Oxychlorid von der Formel $(Al_2O_3.3H_2O)_2(Al_2Cl_6)_3$. Enthält diese Lösung aber 7,81 p. c., so entsteht ein Oxychlorid $Al_2O_3.3H_2O(Al_2Cl_6)_4$. Diese Oxychloride bilden nicht im eigentlichen Sinne des Wortes bestimmte chemische Verbindungen, sondern sind vielmehr Gemenge von Chlorid und Oxychlorid in wechselnden Verhältnissen. Sie sind übrigens unkrystallinisch und zersetzen sich leicht beim Erhitzen im Wasserbade. Läfst man in der Wärme Aluminium darauf einwirken, so erhält man schliefslich ein Produkt von der Zusammensetzung: $Al_2Cl_6(Al_2O_6.3H_2O)_6 12H_2O$. (Bull. Par. **37**. 443—45. 20. Mai. Paris, Soc. Chim.)

A. Étard, *Untersuchungen über die Cuprocuprisulfite*. (Forts. v. S. 23.) Das Chevreul'sche Salz $SO_3Cu_2,SO_3Cu,2H_2O$ wird durch Natriumdisulfit bei Abschlufs von Luft nicht verändert. Mit einer konzentrierten Lösung dieses Salzes (1,26 spez. Gew.) befeuchtet und der Luft auf einer Kupferplatte ausgesetzt, tritt Oxydation und Fixation von Natriumdisulfit ein. Unter diesen Umständen, und wenn das Disulfit nicht in Überschufs angewendet wird, bildet sich ein schönes, gelbes Salz, welches aus in Wasser unlöslichen Prismen von 1—2 mm Seitenlänge besteht. Die Zusammensetzung desselben ist $S_{14}O_{42}Cu_{12}Na_8 + 18H_2O$. Wird es mit einem Gemenge von Schwefel- und Salpetersäure behandelt und geglüht, so hinterläfst es 102,2 p. c. wasserfreies Kupfer- und Natriumsulfat (ber. 102,9). Im Kohlensäurestrome erhitzt, giebt es zugleich $H_2O + SO_2$ ab, sobald die Temperatur 140° erreicht hat. Dieser Verlust entspricht 29,0 p. c. (ber. 29,3). Es sind also $^3/_7$ des Schwefels bei niedriger Temperatur im Zustande von schwefliger Säure flüchtig. Diese verschiedenen Bestimmungen stehen mit der obigen Formel im Einklang. Die letzte läfst sich in verschiedener Weise schreiben, unter anderem auch in der folgenden, welche der leichteren Zersetzung unter Abgabe von Wasser und schwefliger Säure Rechnung trägt und eine Gruppe S_8 enthält, die in verschiedenen anderen, näher zu beschreibenden Salzen vorkommt:

$$S_8O_{32}(Cu'_2)Cu''_2Cu''_8Na_8H_2,S_6O_{24}H_{24} + 5H_2O.$$

Durch schweflige Säure wird dieses Salz in das Chevreul'sche Salz zurückverwandelt. Vf. giebt ihm den Namen *Cuprocuprinatriumoctosulfit*. Der Vf. hat es auch noch auf anderen Wegen erhalten: 1. durch Schütteln von gepulvertem, wasserfreiem Kupfersulfat mit einer Lösung von Natriumdisulfit (1,26 spez. Gew.), wobei sich Ströme von schwef-

liger Säure entwickeln und 2. durch Mengen einer Lösung von gewöhnlichem Kupferacetat mit einem Überschuſs von Natriumdisulfit in der Kälte, wobei sich ein flockiger Niederschlag bildet, welcher bald krystallinisch wird.

Wenn man bei der Darstellung des obigen Salzes aus dem CHEVREUL'schen Salz einen Überschuſs von Natriumdisulfit anwendet, oder allgemeiner, wenn man das gelbe Salz selbst mit Natriumdisulfit in der Kälte und in Berührung mit Luft behandelt, so bildet sich ein dunkelbraunes Salz in sphärischen Agglomerationen, welche aus glänzend roten Metallblättchen bestehen. Letztere zeigen in trocknem Zustand Goldglanz wie gewisse Platincyanide. Dieses Salz bildet sich auch in reichen Mengen, wenn man ein Kupferoxydulsalz bei Gegenwart von Natriumdisulfit an der Luft oxydiert; die Krystalle haben die Zusammensetzung $S_8O_{23}Cu_4Na_8 + 9H_2O$, wofür man $S_8O_{32}Cu'_2Cu''_2(H_{16})Na_8H_2$ schreiben kann. (C. r. **94**. 1422—25. [22.*] Mai.)

A. Étard, Über die *Umwandlung der Cuprocuprisulfite.* Wenn man eine ungenügende Menge Säure oder Natriumdisulfit zu einer Lösung von Kupferacetat fügt, so bildet sich ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher nach der Analyse von PÉAN DE SAINT-GILLES die Formel $SO_3Cu_2,SO_3Cu,5H_2O$ hat. Dieses Salz soll nach den Angaben des Genannten von dem CHEVREUL'schen Salze sich nur durch seinen Molekularzustand und einen Mehrgehalt von 3 Mol. Wasser unterscheiden. Allein trotz der Leichtigkeit, mit welcher es in trockner Luft Wasser verliert, wandelt es sich niemals durch Austrocknen in das CHEVREUL'sche Salz um, während dies leicht geschieht, wenn man es in der Kälte mit überschüssiger schwefliger Säure digeriert. Um den Mechanismus dieser Umwandlung kennen zu lernen, hat der Vf. das Salz nach den Angaben von PÉAN DE SAINT-GILLES dargestellt und analysiert, wodurch er zu der Formel:

$$S_8O_{27}Cu''_{10}(Cu_2) + 26H_2O$$

gelangte. Um eine bessere Vergleichung mit den anderen vom Vf. dargestellten Salzen zu ermöglichen, kann man diese Formel in:

$$S_8O_{32}Cu'_2Cu''_2Cu''_8(H_8)H_2 + 21H_2O$$

umschreiben, wonach man das Salz Cuprocuprioctosulfit nennen kann. Man begreift, daſs dieses Salz sich durch Trocknen nicht in das CHEVREUL'sche Salz $SC_3Cu_2,SO_3Cu,2H_2O$ umwandeln kann.

Das Cuprocuprioctosulfit zeigt zwei interessante Reaktionen. Durch Einwirkung von schwefliger Säure verwandelt es sich, wie gesagt wurde, in das CHEVREUL'sche Salz und durch Einwirkung von Natriumdisulfit in das Cuprocuprinatriumoctosulfit (s. vorige Notiz). (C. r. **94**. 1475—77. [29.*] Mai.)

H. Sainte-Claire Deville und **H. Debray,** Über *einige explosive Legierungen des Zinks mit den Platinmetallen.* Diese Versuche haben die Vff. gemeinschaftlich begonnen. Nach dem Tode von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE hat sie DEBRAY allein fortgesetzt und vollendet. Die Osmiumverbindungen lassen sich nicht auf mechanischem Wege trennen; wenn man versucht, die Legierungen in einem Stahlmörser zu zerkleinern, so dringt das Osmiumiridium in den Stahl ein, ohne zu zerbrechen. Schmilzt man die Legierung dagegen mit ihrem 25—30 fachen Gewicht Zink, erhält das Gemenge einige Stunden lang auf Rotglühhitze und erhitzt dann noch stark, um das Zink zu verflüchtigen, so bleibt eine schwammige, leicht zerreibliche Masse zurück, welche leicht und vollständig durch ein Gemenge von Bariumnitrat und Bariumsuperoxyd, das die Vf. zur Oxydation von Osmium und Iridium angewendet haben, angegriffen und dadurch in Säuren löslich gemacht wird. Da der Baryt sich aus den Lösungen leicht abscheiden läſst, so wird hierdurch eine Analyse der Osmiumlegierung leicht möglich. Welche Rolle hierbei das Zink spielt, konnte durch die bisherigen Arbeiten nicht aufgeklärt werden. Bei der Ausführung des Versuches verfährt man folgendermaſsen: Das Zink wird bei Rotglühhitze geschmolzen und das Osmiumiridium hinein gethan. Es erfolgt eine lebhafte Wärmeentwickelung. Man erhält die Masse bei dieser Temperatur 5—6 Stunden lang und behandelt nach dem Erstarren den Regulus mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Zink leicht gelöst wird, während eine schwarze graphitähnliche Masse zurückbleibt; diese enthält alle edlen Metalle der Osmiumlegierung. Der gröſste Teil des darin enthaltenen Eisens hat sich gleichzeitig mit dem Zink gelöst, dagegen bleibt eine beträchtliche Menge Zink mit den beiden edlen Metallen verbunden und läſst sich auch durch lange fortgesetzte Einwirkung von Salzsäure nicht beseitigen. Dieser gut gewaschene und bei 100° getrocknete Rückstand entwickelt einen schwachen Geruch nach Osmiumsäure. Bei 300° entzündet er sich rasch, fast unter Explosion, und stöſst eine reichliche Menge von Rauch aus, welcher aus Zinkoxyd und Osmiumsäure besteht. Da diese Entzündung auch im Vakuum ohne Entwickelung von Gas und, wohl zu bemerken, auch ohne Bildung von Zinkoxyd und Osmiumsäure erfolgt, so muſs man annehmen, daſs bei 300° eine unter groſser Wärmeentwickelung

stattfindende Zustandsänderung eintritt. An der Luft ist diese Veränderung unmittelbar von einer Verbrennung begleitet, welche die Wärmeentwickelung noch steigert.

Dieser Rückstand wird auch durch konzentrierte Salpetersäure und Königswasser nur teilweise angegriffen; er oxydiert sich mit Lebhaftigkeit und vollständig, wenn man ihn in ein geschmolzenes Gemenge von Kali und Kaliumnitrat bringt. Ebenso wird er oxydiert durch Erhitzen mit einem Gemenge von wasserfreiem Baryt und Bariumnitrat.

Das Osmium löst sich in Zink einfach auf und bleibt nach dem Auflösen unverändert zurück. Palladium und Platin geben bei gleicher Behandlung Legierungen, welche beim Erhitzen im Vakuum keine isomere Modifikation erleiden. Das Rhodium dagegen, und namentlich das Iridium und Ruthenium, verbindet sich mit dem Zink unter lebhafter Wärmeentwickelung, und wenn man diese Legierungen mit Salzsäure behandelt, so bleiben Rückstände, welche beim Erhitzen auf 300° eine von lebhafter Wärmeentwickelung begleitete isomere Modifikation erleiden. Vor dieser Wärmeentwickelung sind die schwarzen Rückstände mehr oder weniger leicht durch Königswasser angreifbar; nach der Wärmeentwickelung haben sie diese Eigenschaft verloren und besitzen dann ein metallisches Aussehen. Das thermische Phänomen, welches die Zustandsänderung des iridiumhaltigen Rückstandes begleitet, ist so deutlich ausgesprochen, daſs es benutzt werden kann, um kleine Mengen Iridium (1—2 p. c.) im Platin zu entdecken. Man schmilzt das zu unterscheidende Platin in Zink, löst die Legierung in verdünnter Salzsäure und erhitzt den getrockneten Rückstand in einer Platinschale auf 300°, wobei er, wenn Iridium zugegen ist, an verschiedenen Punkten lebhaft erglüht. Ruthenium und Rhodium bringen ähnliche Erscheinungen hervor.

Das Osmium ist demnach das einzige Platinmetall, welches beim Zusammenschmelzen mit Zink nichts von diesem zurückhält, und hiernach erklärt sich die Einwirkung des Zinks auf die Osmiumiridiumlegierung leicht. Wenn die Wärme, welche bei der Verbindung von Iridium mit Zink entwickelt wird, gröſser ist, als die bei der Verbindung von Osmium und Iridium entstehende, so wird nach dem Gesetz der Thermochemie die Osmiumiridiumverbindung durch Zink zerstört. Das Osmium löst sich und kann in dem überschüssigen Metall krystallisieren. Das Iridium und die übrigen Metalle bleiben mit dem Zink verbunden. Der Rückstand von der Einwirkung der Salzsäure auf die überschüssige, Zink enthaltende Legierung bildet die obengenannte explosive Verbindung. (C. r. 64. 1557—60. [12.*] Juni.)

4. Organische Chemie.

Johannes Wislicenus, Über die *Schätzung von Haftenergien der Halogene und des Natriums an organischen Resten.* Der Vf. hat bei seinen zahlreichen Versuchen die Beobachtung gemacht, daſs sehr groſse Verschiedenheiten zwischen Verbindungen desselben Halogens mit verschiedenen, auch isomeren Radikalen in bezug auf die Lebhaftigkeit und Dauer der Umsetzung obwalten. Während z. B. Methyl- und Allyljodür beim Zusammentreffen mit in Alkohol gelöstem Natracetessigester die Temperatur fast sofort bis zu stürmischem Sieden des Gemenges anwachsen lassen und unmittelbar nach dem Aufhören des freiwilligen Kochens die Reaktion des Gemisches neutral, der Vorgang also vollendet ist, so verursachen Jodüre kohlenstoffreicherer Alkoholradikale keine bemerkbare Wärmeentwickelung, und es muſs längere Zeit, manchmal viele Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis aller Natracetessigester umgesetzt, d. h. die stark alkalische Reaktion desselben verschwunden ist. Er hat diese Versuche mit Acetessigester, Äthylacetessigester und Malonsäureester fortgesetzt, indem er darauf Chloride, Jodide und Bromide verschiedener primärer und sekundärer Radikale einwirken lieſs und die freiwillige Temperaturerhöhung, sowie die Dauer der Reaktion bis zur Vollendung bestimmte. Die bisherigen Ergebnisse der Versuche mit Acetessigester berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1. Gegenüber gleichen organischen Resten ist die Haftenergie des Chlors die gröſste, die des Jods die geringste, was schon längst bekannt war.

2. Unter den Verbindungen desselben Halogens mit isomeren Radikalen zeigen die primären die geringsten, die tertiären die gröſsten Haftenergien.

3. Die Haftenergie des Jods, und ohne Zweifel auch der übrigen Halogene, an Alkoholradikalen von gleicher Kategorie (primär oder sekundär) nimmt bei steigendem Molekulargewichte, d. h. bei Vergröſserung um nCH_2, zu. Diese Zunahme ist aber der Gröſse des Molekularzuwachses sicherlich nicht in steigender, sondern wohl eher in stark sinkender Progression proportional.

4. Die Haftenergie des Halogens vermindert sich beträchtlich, wenn der Rest ein primäres ungesättigtes Alkoholradikal ist, wird dagegen ganz bedeutend gesteigert, wenn das

Halogen zwar an ein primäres, aber ungesättigtes Kohlenstoffatom (wie im Vinyljodür) gebunden ist.

5. Vermindernd wirkt auch die direkte (Chloressigester) oder durch CH_2 vermittelte (β-Jodpropionsäureester) Bindung der mit dem Halogen vereinigten CH_2-Gruppe an Carboxyl. (LIEB. Ann. **212**. 239—258. Ende April. Würzburg.)

A. Bartoli und **G. Papasogli**, *Synthese organischer Verbindungen durch Elektrolyse alkalischer und alkoholischer Lösungen mit Kohleelektroden.* Die zu den Elektroden dienende Kohle war entweder Graphit von verschiedenem Ursprung, Retortenkohle oder mit Chlor bei hoher Temperatur gereinigte Holzkohle. Wurde Wasser als Elektrolyt genommen, so bedurfte es einer sehr starken Batterie (1200 DANIELL), um den Widerstand zu überwinden. Nach zwei Tagen hatte das Wasser eine braune Farbe und eine schwach saure Reaktion angenommen, infolge dessen war es auch leitend geworden, so daſs man die Batterie auf 100 Elemente reduzieren konnte, nach 10 Tagen genügten schon 20, und diese funktionierten dann noch 30 Tage lang. Nach dieser Zeit hatte sich das Wasser fast schwarz gefärbt; die Kohleelektrode, welche ungefähr 500 g gewogen hatte, war völlig desaggregiert, und am Boden des Gefäſses fand sich eine dicke schwarzpulverige Schicht. In der Lösung konnte man *Mellithsäure* und einige Derivate derselben, z. B. *Hydromellithsäure*, *Pyromellithsäure* und *Hydropyromellithsäure*, nachweisen. In dem Bodensalz fand man auſser zerbröckelter Kohle noch eine schwarze, in warmem Wasser und in Alkalien lösliche, in den meisten Mineralsäuren aber und den übrigen Lösungsmitteln unlösliche Substanz. Die Vff. nennen dieselbe *Mellogen*, weil sie bei der Oxydation Säuren aus der Benzocarbonreihe giebt. Das reine Mellogen ist fest, schwarz, stark glänzend, in Wasser, Alkalien sowie in Schwefelsäuremonohydrat löslich, wird aber aus letzterer Lösung durch Zusatz von etwas Wasser wieder abgeschieden; es ist unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin etc. Es schmilzt nicht, verbrennt schwer, ist nicht krystallisierbar und besitzt ein starkes Färbevermögen. Seine wässerige Lösung wird durch Säuren und Mineralsalze gefällt. Diese Niederschläge bestehen in der Regel aus reinem Mellogen, nur diese, welche man mit Baryt-, Blei- und Kupfersalzen erhält, sind wahre Verbindungen. Die auffallendste Eigenschaft dieses Körpers ist, daſs er sich leicht mit Sauerstoff verbindet und, wie bereits erwähnt, Säuren aus der Benzocarbonreihe giebt. Setzt man die wässerige Lösung des Mellogens der Luft aus, so wird sie sauer unter Bildung von Mellithsäure. Das beste Oxydationsmittel ist Natriumhypochlorid, welches ohne Wirkung auf Retortenkohle und auf Graphit ist, aber das Mellogen unter starker Erhitzung rasch auflöst. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, enthält das Mellogen Wasser, welches bei 130° entweicht; zwischen 130 und 170° findet kein weiterer Verlust statt, bei höherer Temperatur aber wird das Wasser vollständig ausgetrieben. Die Analyse des Mellogens hat zu der Formel $C_{11}H_2O_4$ geführt. Das Barytsalz entspricht der Formel $C_{11}HBaO_4$.

Wendet man statt destilliertem Wasser alkalische Lösungen (Hydrate oder Carbonate) als Elektrolyten an, so findet man immer nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge Mellithsäure und deren Verwandte und sehr wenig Mellogen. Dagegen tritt unter Anwendung von sauren Elektrolyten (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure) die ersten Produkte nur sehr spärlich, das Mellogen dagegen sehr reichlich auf. Mit Phosphorsäure erhält man ein anderes Resultat, denn in diesem Falle verbindet sich das Mellogen mit Phosphor zu Phosphormellogen.

Es wurden auch die Gase untersucht, welche sich an den Polen entwickeln. Am negativen Pol entweichen immer reichliche Mengen von Wasserstoff, am positiven Pol dagegen ein Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Sauerstoff.

Phenol in Kalilauge gelöst wird unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle fast gänzlich in eine Substanz verwandelt, welche man in der alkalischen Flüssigkeit gelöst findet; dieselbe ist unlöslich in Mineralsäuren, Äther, Benzol, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwarz, unkrystallisierbar, unschmelzbar. Die Analyse ergab 66,01 C, 4,18 H und 29,81 O. Kupferlösung wird durch diese Substanz reduziert, welche sich beim Kochen mit angesäuertem Wasser in zwei andere Substanzen verwandelt. (C. r. **94**. 1339—42. [15.*] Mai.)

Robert Schiff, *Beziehungen der Molekularvolume zur Atomverkettung.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1270—74. 12. Juni. [28. April.] Modena.)

Carl Hell und **Fr. Urech**, *Eine einfache Diagnose tertiärer Alkohole.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1249—50. 12. Juni. [22. Mai.] Stuttgart.)

C. A. Bischoff und **A. Emmert**, Über *drei- und fünfbasische Säuren der Fettsäurereihe.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1107—9. 22. [3.] Mai. Würzburg.)

Heinrich Kiliani, *Darstellung von Milchsäure.* (Zweite Mitteilung.) Bei einer gröſseren Anzahl von neuerdings durchgeführten Versuchen betreffs der Darstellung von Milchsäure haben sich folgende Resultate ergeben: 1. Das beste Rohmaterial ist Invert-

zucker. Der gewöhnliche käufliche Stärkezucker kann zwar auch ganz gut verwendet werden, giebt aber eine geringere Ausbeute als Invertzucker. 2. Statt Kalihydrat dürfte ausschliefslich Natronhydrat zu verwenden sein. Das letztere bietet, abgesehen von der gröfseren Billigkeit, noch den Vorteil, dafs das beim Neutralisieren entstehende Natriumsulfat den gröfsten Teil des in der Reaktionsmischung vorhandenen Wassers als Krystallwasser bindet. Der früher erwähnte Gehalt der alkoholischen Lösung an Sulfat kann bei richtiger Manipulation ohne zu grofsen Aufwand von Alkohol auf ein Minimum reduziert werden. 3. Es ist nicht vorteilhaft, die ganze alkoholische Lösung mit kohlensaurem Zink zu neutralisieren; das Zinksalz der neben der Milchsäure entstehenden Säure krystallisiert nämlich entweder gar nicht, oder doch sehr schwer und beeinträchtigt zugleich die Krystallisationsfähigkeit des milchsauren Zinks, während die freie Säure, welche überdies durch die Milchsäure aus ihren Salzen freigemacht wird, in dieser Beziehung nicht so schädlich wirkt.

Auf Grund dieser Resultate hat Vf. das früher beschriebene Verfahren mehrfach modifiziert und schliefslich die nachfolgende Art der Ausführung als die beste gefunden:* 500 g Rohrzucker werden mit 250 g Wasser und 10 ccm der später noch zu verwendenden Schwefelsäure in einer Stöpselflasche von ca. 2 l Inhalt 3 Stunden auf 50° erhitzt. Zu der so erhaltenen, farblosen oder höchstens schwach gelblichen Invertzuckerlösung werden nach dem Erkalten 400 ccm einer Natronlauge, welche durch Auflösen von 1 Tl. Ätznatron in 1 Tl. Wasser erhalten wurde, in Portionen von je 50 ccm gegeben. Die Lauge setzt sich namentlich anfangs in Form einer schleimigen Masse am Boden an, und eine neue Portion soll erst zugegeben werden, wenn durch Umschwenken die Mischung völlig homogen geworden ist. Während des Zusatzes der Lauge kühlt man zweckmäfsig die Flasche mit kaltem Wasser ab. Die Mischung färbt sich bald, und bei zu raschem Zusatze der Lauge kann die Wärmeentwickelung so grofs werden, dafs die Flüssigkeit fast ins Kochen kommt. Die Ausbeute scheint zwar durch einen solchen Zwischenfall in keiner Weise beeinträchtigt zu werden; doch bilden sich dabei intensiver gefärbte Produkte, und das erhaltene Zinksalz ist weniger rein. Schliefslich erwärmt man die Mischung auf 60—70°, bis eine Probe, im kochenden Wasserbade mit Fehling's Lösung erwärmt, diese ohne Abscheidung von Kupferoxydul nur mehr grün färbt. In die erkaltete Mischung läfst man die berechnete Menge einer Schwefelsäure einfliefsen, welche durch Vermischen von 3 Tln. Schwefelsäure mit 1 Tl. Wasser erhalten und durch Titration auf die verwendete Natronlauge eingestellt wurde. Sobald die saure Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wirft man einen Glaubersalzkrystall in dieselbe und taucht die Flasche in kaltes Wasser, bis sich an der Wand eine dünne Krystallkruste gebildet hat, welche durch rasches Umschütteln loszulösen ist. Abkühlung und Umschütteln werden fortgesetzt, bis eine weitere Krustenbildung nicht mehr stattfindet. Läfst man hierauf die Mischung noch 12—24 Stunden ruhig stehen, so erscheint der Inhalt der Flasche als ein Krystallkuchen, der von roter Flüssigkeit durchtränkt ist. Dann giebt man unter Umschütteln 93 prozentigen Weingeist hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr erfolgt. Das ausgeschiedene Glaubersalz wird mittels eines Saugfilters von der alkoholischen Lösung getrennt und kann mit relativ sehr wenig Weingeist völlig ausgewaschen werden. Die Hälfte der alkoholischen Lösung wird mit kohlensaurem Zink im Wasserbade neutralisiert, kochend heifs filtriert und mit der anderen Hälfte vereinigt. Die Krystallisation beginnt in der Regel sofort nach dem Erkalten und ist nach ca. 36 stündigem Stehen der Lösung beendigt. Das so erhaltene milchsaure Zink kann man durch Absaugen und namentlich scharfes Abpressen leicht so weit von der Mutterlauge befreien, dafs es nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist. (Gefunden für das lufttrockene Salz 18,34 p. c. H_2O, für das bis 110° getrocknete Salz 33,27 p. c. ZnO; berechnet 18,18 p. c. H_2O, 33,33 p. c. ZnO). Das Gewicht der ersten Krystallisation beträgt 30—40 p. c. des angewendeten Zuckers. Die konzentrierte Mutterlauge liefert noch eine weitere Portion Zinksalz, welches ebenfalls nach einmaligem Umkrystallisieren bei der Analyse gut stimmende Zahlen gab, obgleich es noch etwas gelblich war. Sollte eine Probe der Mutterlauge dieser zweiten Krystallisation beim Schütteln mit Äther an den letzteren freie Milchsäure abgeben, so kocht man die Hälfte derselben nochmals mit überschüssigem Zinkcarbonat, um dann nach Vereinigung des Filtrates mit der anderen Hälfte noch eine Krystallisation zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **15**. 699—701.)

Ludwig Haitinger, *Vorläufige Mitteilung über Glutaminsäure und Pyrrol.* Erhitzt man Glutaminsäure (Amidoglutarsäure $C_5H_9NO_4$) einige Zeit auf 180—190°, so entweicht genau ein Molekül Wasser, und es hinterbleibt eine schwach gelblich gefärbte Masse,

* Vf. hat zu seinen Versuchen je 500 g Zucker verwendet, glaubt aber, dafs das Verfahren mit weit gröfseren Quantitäten ebenso gut durchgeführt werden kann.

welche durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser in grofsen, gut ausgebildeten Prismen erhalten werden kann. Dieser Körper ist, wie aus der Analyse des Silber- und Ammoniumsalzes hervorgeht, eine einbasische Säure und entspricht der Formel $C_5H_7NO_3$; Vf. will ihn vorläufig *Pyroglutaminsäure* benennen.

Es ist wahrscheinlich, dafs bei der Entstehung der neuen Säure aus Glutaminsäure die Elemente des Wassers teils aus einer Carboxylgruppe, teils aus der Amidogruppe entnommen werden, ähnlich wie dies beim Carbostyril der Fall ist. Nimmt man für die Glutaminsäure eine unsymmetrische Struktur an (was in Hinblick auf die optische Aktivität derselben nicht allzu gewagt erscheinen dürfte), so ist es möglich, dafs die aus ihr entstehende Pyrosäure eine Atomgruppierung besitzt, welche der der Pyrrolderivate ähnlich ist. In der That erhält man bei stärkerem Erhitzen von Glutaminsäure oder einem ihrer Salze Pyrrol, welches sich leicht durch die charakteristische Rotfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes zu erkennen giebt. Die Reaktion entspricht der Gleichung:

$$C_5H_9NO_4 = C_4H_5N + 2H_2O + CO_2.$$

Durch trockene Destillation von pyroglutaminsaurem Calcium konnte neben anderen höher siedenden Produkten eine genügende Menge Pyrrol abgeschieden werden, um letzteres an Siedepunkt, Verharzung mit Schwefelsäure und Bildung von unlöslichen Metalldoppelverbindungen genügend als solches zu charakterisieren. (Monatsh. f. Chemie **3**. 228—29. [9.*] März.)

Edmund O. v. Lippmann, Über das *Vorkommen von α-Oxyglutarsäure in der Melasse.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1156—58. 22. [12.] Mai.)

W. H. Perkin, *Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 268—70; C.-Bl. 1882. 356.)

Edm. O. v. Lippmann, *Vorkommen von α-Oxyglutarsäure in der Melasse.* Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Auftreten gewisser, der Krystallisation des Zuckers schädlicher Calciumsalze in den Kalksaccharaten, welche nach den verschiedenen Methoden der Melassenentzuckerung im Grofsbetriebe gewonnen werden, hat Vf. das Vorkommen von Arabinsäure in demselben nachgewiesen (Scheibler's Neue Ztschr. f. R.-Z.-Ind. **4**. 129), und sich hierzu der von Bodenbender und Pauly (Österr. Ztschr. f. R.-Z.-Ind. 1877. 738) zuerst angegebenen Methode bedient, deren Grundzüge hier kurz wiederholt seien.

Den trockenen, gut zerriebenen Zuckerkalk rührt man mit 6 Teilen siedenden Wassers an und neutralisiert ihn unter fortwährendem Schütteln durch Einleiten von Kohlensäure; hierauf wird die Flüssigkeit aufgekocht, abfiltriert, durch Zusatz von etwas Knochenkohle entfärbt und mit Bleiessig in geringem Überschusse versetzt, wobei eine nur geringe Fällung entsteht. Man entfernt dieselbe und verwandelt hierauf die Kalksalze durch etwas überschüssiges Ammoniak und neuerliches Einwirken von Kohlensäure in die entsprechenden Ammoniumsalze. Das Filtrat, mit viel Bleiessig versetzt, giebt beim Zugiefsen einer gröfseren Menge starken Alkohols eine massige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinische Struktur annimmt; das gefällte Bleisalz wird abfiltriert, ausgewaschen, bis es ganz zuckerfrei ist, in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene Lösung der freien Säuren dampft man stark ein und versetzt dieselbe mit viel absolutem Alkohol und Äther, wobei eine syrupöse, sehr zähe, dickflüssige Masse ausfällt, die jedoch bei längerem Stehen fest wird und sich dann leicht auswaschen läfst; die feste Substanz besteht fast ausschliefslich aus Glutaminsäure, während der ihr anhaftende klebrige Syrup die Arabinsäure enthält.

Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge, die stark sauer reagiert, hinterläfst beim Abdampfen einen gelben Syrup, der nicht krystallisiert und sich beim Erwärmen unter Bräunung zersetzt; Bodenbender und Pauly versuchten vergeblich durch Neutralisation mit Kalk, Baryt oder Kupferoxyd ein krystallisiertes Salz zu gewinnen. Durch Ausschütteln mit Äther erhielten sie nur eine geringe Menge einer gelben, dickflüssigen Säure, die beim Erwärmen unter Entwickelung von Ameisensäure Zersetzung erlitt.

Die vom Vf. untersuchten Saccharate verhalten sich in dieser Beziehung anders, indem Äther dem Gemenge der syrupösen Säuren mit Leichtigkeit eine beträchtliche Menge einer sauren Substanz entzog, deren weingelbe Lösung durch Schütteln mit fein gepulverter Knochenkohle (allerdings unter bedeutendem Materialverluste) ziemlich entfärbt werden konnte, wenn vorher jede Erwärmung des Säuregemisches vermieden worden war. Beim Verdunsten des Äthers blieb eine hellgelbe Masse zurück, die zu einem amorphen, klebrigen Firnisse eintrocknete, der in Wasser leicht löslich war; durch wiederholtes Behandeln desselben mit kleinen Mengen Äther konnte zwar der gröfste Teil der klebrigen Substanz entfernt werden, doch blieb der Rückstand amorph; ebenso wenig liefs sich durch Neutralisieren der wässerigen Lösung mit Kalk und Fällen mit Alkohol ein kry-

stallisierter Körper darstellen. Dagegen gelang es, durch Neutralisieren der kalten wässerigen Lösung mit kohlensaurem Zink ein Zinksalz zu gewinnen; das in kleinen, rasch erhärtenden, halbkugeligen Aggregaten ausfiel und sich als in kaltem Wasser unlöslich erwies; dasselbe wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; der konzentrierten wässerigen Lösung wurde die freie Säure durch Äther entzogen und durch Überführung in das Zinksalz nochmals derselben Reinigung unterworfen. Die schliefslich erhaltene Säure schofs nun aus Äther in kleinen weifsen Krystallen an; es sei jedoch erwähnt, dafs sich dieses Resultat nur erreichen läfst, wenn man zu Anfang das erste (rohe) Zinksalz sogleich nach dem Ausfällen abfiltriert, widrigenfalls sich demselben das Zinksalz einer anderen Säure beimengt, die syrupös ist und jede spätere Krystallisation unmöglich macht.

Die Krystalle schmolzen bei 72° und besafsen die Zusammensetzung $C_5H_8O_5$; es sind acht isomere Säuren dieser Formel bekannt, doch treffen die Eigenschaften der vorliegenden nur auf α-Oxyglutarsäure zu, deren Schmelzpunkt von Ritthausen bei 73° gefunden wurde und deren Löslichkeit in Äther auch Markownikoff festgestellt hat. Zur weiteren Sicherstellung wurde noch das Zinksalz analysiert, das in reinem Zustande weifse, in kaltem Wasser unlösliche Warzen bildet, 3 Mol. Krystallwasser enthält und der Formel $C_5H_6ZnO_5 + 3H_2O$ entspricht; ferner wurde ein Teil der Säure mit Jodwasserstoff bei 120° behandelt und hierbei, der Angabe von Dittmar gemäfs, Glutarsäure (normale Brenzweinsäure), $C_5H_8O_4$, erhalten, welche trotz ihrer kleinen Menge an ihrem Schmelzpunkte (96°) und dem sehr charakteristischen Zinksalze mit Sicherheit als solche erkannt werden konnte.

Die Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5$, steht bekanntlich in nächster Beziehung zur Glutaminsäure (Amidoglutarsäure), $C_5H_7(NH_2)O_4$, aus welcher sie durch Behandlung mit salpetriger Säure direkt gewonnen werden kann; bei der Frage nach dem Herkommen der Oxyglutarsäure könnte man daher, da dieselbe in Begleitung beträchtlicher Mengen Glutaminsäure gefunden wurde, auch an die sogen. salpetrige Gärung der Melassen denken, bei deren Eintritt die Bedingungen zur Entstehung der genannten Säure gegeben wären. Es ist dem Vf. jedoch nicht gelungen, in Erfahrung zu bringen, ob eine solche Gärung der fraglichen Melasse wirklich stattgefunden hat, und mufs daher eine Entscheidung über den erwähnten Punkt vorläufig dahingestellt bleiben. Das Auftreten von Oxyglutarsäure im Zuckerkalke der mit Alkohol arbeitenden Melassenentzuckerungs-Verfahren ist leicht erklärlich, da das oxyglutarsaure Calcium in Alkohol unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich ist. (Deutsche Zucker-Ind. 1882. 440; Scheibler's Neue Ztschr. f. R.-Z.-Ind. **8.** 238—39.)

E. Nölting, Über die *Dissociation des Trichlorsulfomethylchlorides.* Das Trichlorsulfomethylchlorid, $CCl_3.SO_2Cl$, verhält sich bei vielen Reaktionen wie ein Gemenge von Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, und wasserfreier schwefliger Säure, SO_2. So giebt es mit Dimethylanilin nach Michler und Moro Tetramethyldiamidodiphenylmethan, und mit Anilin nach Michler und Walder Carbotriphenyltriamin neben schwefliger Säure:

$$CCl_3.SO_2Cl + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = CH_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2.HCl]_2 + SO_2 + 2HCl$$

$$CCl_3.SO_2Cl + 3C_6H_5NH_2 = C(NHC_6H_4NH_2)(=N.C_6H_5)(NH.C_6H_5) + SO_2 + 4HCl.$$

Dieselben Produkte entstehen durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf die genannten beiden Basen. Man kann übrigens nach Carius das Sulfochlorid in Kohlenstofftetrachlorid und schweflige Säure zersetzen, indem man es mit Alkohol erhitzt. Andererseits giebt es bei der Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenstoffoxychlorid und Thionylchlorid.

Es erschien von Interesse, zu untersuchen, wie dieser Körper sich bei hohen Temperaturen verhält. Zu diesem Zwecke erhitzte ihn Vf. in geschlossenen Röhren 8—10 Stdn. lang auf Temperaturen zwischen 170 und 200°; bei 70° bleibt der Körper noch unangegriffen; bei 200° ist die Zersetzung vollständig. Die resultierenden Produkte sind: schweflige Säure, Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenstoffoxychlorid und Thionylchlorid. Der Druck in den Röhren ist beträchtlich, so dafs sie leicht explodieren. Die Zersetzung findet also nach den beiden Gleichungen:

$$(1)\quad CCl_3.SO_2Cl = CCl_4 + SO_2$$
$$(2)\quad CCl_3.SO_2Cl = COCl_2 + SOCl_2$$

statt. Um diese verschiedenen Produkte zu isolieren, wurden die Röhren nach der Abkühlung in eine Kältemischung aus Kochsalz und Eis gebracht und über die Spitze ein

Kautschukrohr geschoben, welches mit drei Kugelröhren verbunden war, von denen die beiden ersten absoluten Alkohol und die dritte Natron enthielt. Man brach hierauf die Spitze ab, worauf das sich entwickelnde Gas durch die Kugelröhren strömte; nachdem die Gasentwickelung langsamer geworden war, beseitigte man die Kältemischung und erhitzte schließlich auf 30—40°. Das Kohlenstoffoxychlorid wurde durch den absoluten Alkohol zurückgehalten und in Chloroxykohlensäureäther, $COCl.OC_2H_5$, verwandelt. Ein Teil der schwefligen Säure blieb hier ebenfalls gelöst und der Rest wurde durch Natronlauge absorbiert. Den Rückstand in den Röhren destillierte man und das fast vollständig zwischen 70 und 80° übergehende Produkt roch stark nach Thionylchlorid. Da der Siedepunkt des letzteren und der des Kohlenstofftetrachlorides einander sehr nahe liegen, so ließ sich eine Trennung durch Destillation nicht bewirken. Es wurde deshalb das Thionylchlorid durch Wasser zersetzt und seine Gegenwart durch seine Zersetzungsprodukte, schweflige Säure und Salzsäure, konstatiert. Das bei der Behandlung mit Wasser zurückbleibende Öl hat einen ätherischen Geruch, den Siedep. 77° und alle Eigenschaften des Kohlenstofftetrachlorides.

Das zu diesen Versuchen verwendete Trichlorsulfomethylchlorid war nach den Angaben von Loew (1869) dargestellt worden. (Bull. Par. **37.** 392—94. 5. Mai. Paris, Soc. Chim.)

L. Henry, Über die *Addition von unterchloriger Säure zu Monochlorallylchlorid.* Das Monochlorallylchlorid, von dem diese Mitteilung handelt, ist die Varietät $\alpha CH_2Cl—CCl=CH_2$ vom Siedepunkte 94—96°. Dasselbe verbindet sich leicht mit unterchloriger Säure, aber weniger lebhaft als das Allylchlorid selbst, $CH_2Cl—CH=CH_2$. Nach Vollendung der Reaktion findet man das Volum der unlöslichen Flüssigkeit auf etwa die Hälfte reduziert. Hierbei entstehen zwei Produkte:

1. *Symmetrischer Dichloraceton,* $CH_2Cl—CO—CH_2Cl$, vom Schmelzp. 42—43°, Siedep. 171—172°. Dasselbe bleibt fast gänzlich in Wasser gelöst und kann leicht in der gewöhnlichen Weise, nämlich durch Fällung des gelösten Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff, Behandlung der filtrierten Flüssigkeit nach Zusatz von Natriumsulfat mit Äther gewonnen werden.

2. *Allentetrachlorid,* $CH_2Cl—CCl_2—CH_2Cl$, Siedep. 164—165° (Vf. hat früher vorgeschlagen, mit dem Namen *Allen* den noch unbekannten Kohlenwasserstoff $CH_2=C=CH_2$ zu bezeichnen, welcher isomer mit dem Allylen $CH\equiv C—CH_3$ ist.) Aus dieser Verbindung besteht fast ausschließlich der nach der Behandlung mit (OH)Cl ungelöst gebliebene Anteil. Man schied davon leicht jede Spur von Dichloraceton ab, wenn man die Flüssigkeit mit konzentrierter Schwefelsäure schüttelte, welche nur das letztere löste.

Nach des Vf's. Ansicht verläuft die Reaktion in zwei Phasen: 1. Addition von (OH)Cl zu Monochlorallylchlorid:

$$CH_2Cl—CCl=CH_2 + (OH)Cl = CH_2Cl—CH.OH.Cl—CH_2Cl,$$

wobei infolge der Unverträglichkeit der Radikale (OH) und Cl mit demselben Kohlenstoffatom Elimination von HCl und Bildung von Dichloraceton eintritt:

$$CH_2Cl—C.OH.Cl—CH_2Cl = CH_2Cl—CO—CH_2Cl + HCl.$$

2. Reaktion von HCl auf (OH)Cl, wodurch Chlor frei wird, welches sich zugleich zu dem ursprünglichen, noch unverändertem Produkte addiert:

$$CH_2Cl—CCl=CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl—CCl_2—CH_2Cl.$$

Der Vf. erinnert hier daran, daß die Addition von unterchloriger Säure zu Allylchlorid selbst, $CH_2Cl—CH—CH_2$, zu einem einheitlichen Produkte, nämlich zu dem dissymmetrischen und primären Dichlorhydrin $CH_2(OH)—CHCl—CH_2Cl$ führt.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, wie sehr die Gegenwart von Chlor in einem Systeme mit doppelter Bindung, $C=C$, die Natur und den Sinn der Additionserscheinungen ändern kann, deren dieses System unter dem Einflusse eines und desselben Körpers fähig ist.

$$CH_2Cl—CH=CH_2 + (OH)Cl = CH_2Cl—CHCl—CH_2(OH)$$
$$CH_2Cl—CCl=CH_2 + (OH)Cl = CH_2Cl—C.OH.Cl—CH_2Cl = CH_2Cl—CO—CH_2Cl + HCl$$

Die hier beschriebene Reaktion geht mit großer Glätte von statten, und obwohl nur die Hälfte der angewendeten Substanz in symmetrisches Dichloraceton umgewandelt wird, so erscheint dennoch diese Methode der Darstellung des letzteren unter den bis jetzt bekannten die vorteilhafteste zu sein. 32 g Monochlorallylchlorid gaben 16—17 g Dichloraceton (ber. 18,3), während 765 g symmetrisches Dichlorhydrin, $CH_2Cl—CH(OH)—CH_2Cl$, nach Grimaux und Adam nur 97 g, d. h. also nur 15 p. c. Dichloraceton lieferten. (C. r. **94.** 1428—30. [22.*] Mai.)

C. A. Bischoff, *Übersicht der aus Malonsäureester nach der Conrad'schen Methode erhaltenen mehrbasischen Säuren der Fettreihe.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1109—11. 22. [3.] Mai.)

C. A. Bischoff und **A. Emmert**, Über *Benzylchlormalonsäureester.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1112—14. 22. [3.] Mai. Würzburg.)

Max Pröpper, *Einwirkung von roter Salpetersäure auf Acetessigäther und Monochloracetessigäther.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1154. 22. [2.] Mai. Leipzig.)

Victor Meyer und **Alois Janny**, Über *stickstoffhaltige Acetonderivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1164—67. 22. [10.] Mai. Zürich.)

Victor Meyer und **Alois Janny**, Über die *Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1324—26. 12. Juni. [31. Mai.] Zürich.)

M. Ceresole, Über *Nitrosoaceton und Acetessigsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1326 bis 1328. 12. Juni. [31. Mai.] Zürich.)

K. Kraut, O. Rhoussopoulos und **Ferd. Meyer**, Über *Darstellung von Äthylendiamin und über einige seiner Eigenschaften.* Die Ausbeute an Äthylendiamin, wenn man dasselbe durch Einwirkung von 2,5—3 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Äthylenchlorid darstellt, ist immer verhältnismäſsig sehr gering, da sich immer groſse Mengen Salmiak dabei bilden. Verschiedene Modifikationen der Darstellungsweise wurden versucht, doch ohne groſsen Erfolg, erst als die Vff. die Menge des Ammoniaks weit über die der Rechnung nach erforderliche hinaus steigerten (17 bis 20 Mol. : 1), gelang es, die Bildung von Salmiak zu vermeiden und eine der berechneten nahestehende Ausbeute an salzsaurem Äthylendiamin zu erhalten. Aus 42 g Äthylenchlorid mit 510 ccm Ammoniakwasser von 33 p. c. wurden 53,6 g salzsaures Äthylendiamin oder 127,6 p. c. erhalten; die Rechnung verlangt 134,4 p. c. Die freie Base wurde durch Verreiben des Salzes mit Natronhydrat und Natronkalk und darauf folgendes Destillieren gewonnen. Den von Hofmann beobachteten Eigenschaften fügen die Vff. noch hinzu, daſs das Äthylendiaminhydrat sich mit Benzol und Äther nicht mischt und durch Äther seiner wässerigen Lösung nicht entzogen werden kann. Den Siedepunkt fanden die Vff. gleich 118° (117° Hofmann), das spez. Gewicht 0,970 bei 15°; das Hydrat erstarrt in der Kältemischung zu einer Krystallmasse, die bei +10° schmilzt. Das Abspalten des Wassers, welches Hofmann durch Natrium bewirkte, ist den Vff. auch durch wiederholtes mehrstündiges Erhitzen mit frisch geschmolzenem Natronhydrat auf 100° im zugeschmolzenem Rohre gelungen. Das wasserfreie Äthylendiamin zeigte 116,5° Siedep., 0,902 spez. Gew. bei 15° und schmolz nach dem Erstarren in einer Kältemischung bei +8,5°. Es ist mit Benzol und Äther nicht mischbar. Die Dampfdichte wurde bei 160° im Vakuum = 2,0 (ber. 2,06) gefunden. (Lieb. Ann. **212.** 251—56. Ende April. Hannover.)

Hans Jahn, *Zur Kenntnis der Aminbasen sekundärer Alkohole.* Es ist eine bekannte Thatsache, auf die schon die ersten Entdecker der Aminbasen hingewiesen haben, daſs bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Alkyljodür die vier möglichen Verbindungen bis zum Tetraalkylammoniumjodür entstehen. Man machte nun aber bei den Versuchen, die von Hofmann entdeckte allgemeine Methode für die Synthese von Senfölen auch zur Darstellung von Senfölen mit sekundären Alkylresten zu verwerten, die zunächst überraschende Beobachtung, daſs bei der Herstellung des dazu nötigen Amins durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das entsprechende Alkyljodür sich ausschlieſslich das Jodhydrat des Monamins bildete neben nicht unbedeutenden Mengen von Jodammonium und den entsprechenden Olefinen. Weitere Versuche, durch Einwirkung des Alkyljodürs auf das Amin zu höher substituierten Aminen zu gelangen, führten auch zu keinem Resultate. So beobachtete S. Reymann (Ber. Chem. Ges. **7.** 1289—1290), daſs das sekundäre Butylamin, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf sekundäres Butylsenföl erhalten worden war, bei der Einwirkung von sekundärem Butyljodür nicht wahrnehmbare Spuren des Di- und Triamins bildete, sich vielmehr zum gröſsten Teile in Butylen und seine Polymeren verwandelte. Später machte J. Uppenkamp (Ber. Chem. Ges. **8.** 55) die Beobachtung, daſs sekundäres Hexyljodür aus Mannit bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak neben reichlichen Mengen von Hexylen und Polyhexylenen ausschlieſslich reines Monamin lieferte, das sich auch durch Hexyljodür nicht weiter substituieren lieſs, und der Vf. (Ber. Chem. Ges. **8.** 803) machte dieselbe Erfahrung bei seinen Versuchen, einige Derivate des sekundären Oktylalkohols darzustellen.

Die Frage, ob in diesem von dem Verhalten der primären Amine so ganz verschiedenen Verhalten der sekundären Amine eine allgemeine Eigenschaft derselben zum Ausdrucke komme oder nicht, glaubt Vf., gestützt auf die eben erwähnten Beobachtungen, sowie auf einige Kontrollversuche, die er im verflossenen Winter ausgeführt hat, im bejahenden Sinne beantworten zu können.

Er führte zunächst einige Versuche mit *Isopropyljodür* aus, welches er mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzte. Es

zeigte sich, daſs dasselbe der Hauptsache nach in Jodwasserstoff und Propylen, resp. dessen Polymere zerfällt und daſs die Substitution in Ammoniak nur in untergeordnetem Maſse vor sich geht, und zwar muſs das Produkt zum gröſsten Teile, wenn nicht ausschlieſslich, aus Monamin bestehen.

Die Versuche mit *Hexyljodür* und alkoholischem Ammoniak gaben Resultate, welche die obigen Angaben von Uppenkamp vollinhaltlich bestätigen. Genau dieselben Verhältnisse treten ein, wenn man auf sekundäres *Oktyljodür* alkoholisches Ammoniak einwirken läſst. Es bildete sich auch hierbei nur das Monamin, welches auch durch nochmalige Behandlung mit reinem Oktyljodür keine weitergehende Substitution erlitt. Die substituierende Kraft des Jodürs ist also durch die Ersetzung eines Wasserstoffatomes in Ammoniak vollständig erschöpft. Bei dem Versuche, eine weitere Substitution einzuleiten, spaltet sich das Jodür in Jodwasserstoff und das entsprechende Olefin, so daſs man das Jodhydrat des ursprünglich in die Reaktion eingeführten Monamins zurück erhält.

Auch der Substitution durch andere primäre Alkyljodüre setzen diese Amine einen ebenso groſsen Widerstand entgegen, denn die Versuche, das sekundäre Oktylamin mit Amyljodür, ja selbst mit dem so überaus reaktionsfähigen Methyljodür zur Reaktion zu bringen, ergaben ein negatives Resultat. (Monatsh. für Chem. **3**. 165—75. [30.*] März; Ber. Chem. Ges. **15**. 1288—95.)

A. Ladenburg, Die *Alkine*. III. Mitt. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1143—49. 22. [12.] Mai.)

C. F. Roth, Über *Glykoline und Glykoleïne*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1149—54. 22. [12.] Mai. Kiel.)

G. L. Ciamician und **M. Dennstedt**, *Studien über Verbindungen aus der Pyrrolreihe*. Überführung des Pyrrols in Pyridin. II. Mitt. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1172—81. 22. [9.] Mai. Rom.)

E. v. Gerichten, Über das *Betaïn des Pyridins*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1251—54. 12. Juni [17. Mai.] Erlangen.)

W. Roser, Über *Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpentinöl*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1318—22. 12. [2.] Juni. Marburg.)

J. Bizio, Über das *Verhalten des Glykogens bei wirbellosen Tieren*. Vf. hat früher beobachtet, daſs das Glykogen der Wirbellosen beim Liegenlassen der Tiere sehr leicht die Milchsäuregärung eingeht, so daſs man nach dem Grade der p. m. eintretenden Reaktion den Gehalt an Glykogen beurteilen kann. Ist die Menge der entstehenden Milchsäure sehr erheblich, so verhindert sie den Eintritt der Fäulnis gänzlich. Auf Grund der p. m. eintretenden sauren Reaktion hat Vf. jetzt festgestellt, daſs auch bei den Wirbellosen die Leber besonders reich ist an Glykogen, namentlich reicher daran, als die Muskeln und die männlichen Geschlechtsteile. Dagegen behielten die weiblichen Geschlechtswerkzeuge und die Eier ihre saure Reaktion noch länger als die Leber, bis zu 36 Tagen; sie scheinen also am meisten Glykogen zu enthalten. (Moleschott's Unters. zur Naturl. **13**. 29; Med. C.-Bl. **20**. 430—31. 17. Juni.)

G. H. Morris, Über einige *Bestandteile des Harzöles*. (Journ. Chem. Soc. **41**. 167 bis 180; C.-Bl. 1882. 395.)

Th. Hjörtdahl, *Krystallographische Untersuchung der Salze organischer Ammoniakderivate*. Zu den von Groth zuerst methodisch untersuchten Erscheinungen der Morphotropie, d. i. des Einflusses, den bestimmte Elemente oder Radikale bei ihrem Eintritte in das Molekül auf die Krystallform ausüben, hat der Vf., der schon früher auffallende Beziehungen zwischen den Krystallformen homologer Körper bemerkt hatte, einen weiteren Beitrag geliefert durch die Untersuchung der organischen Ammoniakderivate. Er wählte diese Verbindungen, weil bei diesen die verschiedenen Stufen der Methylierung, sowohl im organischen Molekül als im Ammoniakreste, verhältnismäſsig leicht dargestellt werden können und auch einen Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen des Ammoniaks gestatten. Aus den im speziellen beschriebenen Ergebnissen der Messungen von 39 in diese Klasse gehörigen Verbindungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, haben sich die nachstehenden allgemeineren Schlüsse ergeben:

Die Krystallformen der homologen Ammoniakderivate zeigen sehr häufig Beziehungen, die mit den bei so vielen anderen organischen Körpern beobachteten morphotropen völlig übereinstimmen, und die auf Rechnung der eingetretenen Methylgruppen geschrieben werden können; man findet jedoch auch viele Fälle mit vollständiger Isomorphie der homologen Glieder. Die morphotropen Beziehungen sind also nicht konstant, indem die eingetretenen Methylgruppen sich nicht immer auf dieselbe Weise geltend machen. Dies ist auch mit anderen bisherigen Erfahrungen über Krystallformen homologer Körper im Einklange. So hatte Strüver bei den Santonsäuren und deren Methyl- und Äthyläther keine konstante, der Methylierung zuzuschreibende Wirkung auf die Krystallform gefunden; und Vf. selbst hatte bei älteren Untersuchungen der organischen Zinnradikale beob-

achtet, daſs gewisse homologe Glieder isomorph sind, während dies bei anderen nicht der Fall ist.

Wenn man somit bei den Gliedern homologer Reihen in gewissen Verbindungen deutliche Morphotropie, in anderen bestimmte Isomorphie findet, muſs man annehmen, daſs die Krystallform nicht nur von der bei der Methylierung stattgefundenen chemischen Veränderung abhängig ist, sondern auch von der Art der Verbindung, und daſs der Einfluſs der letzteren in gewissen Fällen stärker ist, als die morphotrope Wirkung der Methylgruppen. Ein sehr deutliches Beispiel einer solchen überwiegenden Wirkung der Art der Verbindung liefern die regulär krystallisierenden Alaune. Diese bilden eine krystallographisch sehr persistente Gruppe, wo die speziellen Radikale, welche in die allen Alaunen gemeinsamen Moleküle eintreten, nicht in der Weise die Krystallform beeinflussen, wie sie es in ihren übrigen Verbindungen zu thun pflegen. So verhalten sich die dem Ammoniak nahestehenden Amine der Methyl- und Äthylreihen in ihren Alaunen isomorph, nicht aber in ihren anderen Verbindungen. Ebenso Kalium und Natrium, die gewöhnlich nicht isomorph sind, die aber beide regulär krystallisierende Alaune bilden.

Die krystallographischen Beziehungen, welche Verbindungen von homologen Gliedern darbieten, sind überhaupt denen ganz ähnlich, die zwischen Verbindungen voneinander nahestehenden Elementen, besonders der Metalle, stattfinden; diese sind ebenfalls in gewissen Fällen isomorph, in anderen nicht. Nun läſst es sich auch nachweisen, daſs die krystallographischen Beziehungen zwischen nicht isomorphen Verbindungen einander nahestehender Metalle die gröſste Ähnlichkeit mit der Morphotropie der organischen Körper darbieten. So zeigen z. B. die Alkalisulfate ganz gleiche Unveränderlichkeit des Axenverhältnisses $a:b$ und eine bedeutende Änderung der Axe c beim Eintritte verschiedener Alkalien in das Sulfat, ganz so wie dies durch das Methylradikal in den Zinktrialkylsulfaten der Fall ist. Ähnliches zeigt sich bei den Alkalisalzen der Chlor- und Jodsäure, bei den Platojodonitriten und Platonitriten; überall findet man das Verhältnis von $a:b$ fast unverändert, während Axe c verschieden ist.

Krystallographische Beziehungen dieser und ähnlicher Natur hat man auf verschiedene Weise zu erklären gesucht; aber der Zusammenhang ist überall derselbe; die krystallographischen Beziehungen haben alle wesentlichen Charaktere mit den morphotropen gemein, nur daſs man sie hier nicht erklären kann (oder es wäre jedenfalls verfrüht, eine in diese Richtung gehende Erklärung zu versuchen) durch solche chemische Veränderungen innerhalb der Radikale (Elemente), wie bei den organischen Homologen.

Wenn man indessen findet, daſs die organischen homologen Glieder in ihrer Krystallform sich auf dieselbe Weise wie die einander nahe stehenden Metalle verhalten, indem sie teils isomorph sind, teils andere Beziehungen zeigen, die sich für beide in derselben charakteristischen Weise äuſsern, so ist dies ganz im Einklange mit der Ähnlichkeit, die bekanntlich auch in anderen Richtungen zwischen den homologen Reihen der organischen Chemie und den natürlichen Familien, in welche man die Elemente der unorganischen gruppieren kann, stattfindet. (Ztschr. für Krystallographie **6.** 456; Naturf. **15.** 254—55. 8. Juli.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Fr. Boillat, *Beiträge zur Lehre von der Antisepsis.* Untersuchung verschiedener Substanzen über ihre antiseptische Wirkung. (Journ. prakt. Chem. **25.** 300—9. Anfang Mai. Bern.)

A. Béchamp, Über die *freiwilligen Gärungen der animalischen Substanzen.* Im J. 1868 hat der Vf. die Resultate einer Untersuchung über die freiwillige alkoholische und Essiggärung stark geschüttelter Eier (vom Straus) mitgeteilt. Es wurde dabei folgendes beobachtet: 1. Eine Entwickelung von Kohlensäure, Wasserstoff und eine Spur von Schwefelwasserstoff; 2. eine Bildung von Alkohol und Essigsäure, zuletzt ein wenig Buttersäure; 3. das Verschwinden von Glykose und glykogenen Substanzen; 4. die Konservation der Eiweiſs- und Fettkörper; 5. als Ursache der Gärung die Gegenwart des normalen Mykrozyma des Eigelb, was dadurch bewiesen wurde, daſs sich weder Bakterien noch Vibrionen entwickelt hatten.

Im J. 1872 zeigte der Vf., daſs frische Leber, in Carbolwasser getaucht, gleichfalls Kohlensäure und Wasserstoff nebst Spuren von Schwefelwasserstoff entwickelte. Die Leber und das Wasser wurden stark sauer, nahmen aber keinen Fäulnisgeruch an. Es zeigte sich Alkohol, Essigsäure, Milchsäure unter den Gärungsprodukten. Die Glykose und die glykogene Substanz der Leber waren verschwunden, nicht aber die Eiweiſskörper.

Im J. 1879 untersuchte J. Béchamp nach derselben Richtung hin Pferdefleisch unter Abhaltung atmosphärischer Sporen und fand, daſs sich hierbei Alkohol, Essigsäure und Buttersäure bildete, die Eiweiſskörper des Fleisches aber nicht verändert wurden. Vf.

zeigte hierbei, daſs die Ursache der Gärung nur in den Mikrozymen des Fleisches und in den Organismen, die durch deren Evolution entstehen, liegt.

Aus der Gesamtheit dieser Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

1. Fleisch, Leber und geschüttelte Eier können freiwillig, d. h. ohne Mitwirkung einer äuſseren Ursache in Gärung übergehen.

2. Am Schlusse seiner Note über die Gärung der Leber sagt Vf.: „Wenn bei diesem Versuche die Leber Alkohol produziert, warum produziert sie ihn nicht auch physiologisch? Diese Frage wurde der Ausgangspunkt von Untersuchungen, die zum Zweck hatten, nachzuweisen, daſs der menschliche Körper in seinen Geweben Alkohol produziert. Es wurde gezeigt, daſs der Harn eines Mannes, der über 25 Jahre alt war, Alkohol enthielt, selbst nach 24 Stunden Enthaltung jedes gegorenen Getränkes. Im Harn jüngerer Personen läſst sich der Alkohol schwerer nachweisen. Weiter wurde auch Alkohol, sowie Essigsäure in Kuh- und Eselsmilch gefunden. J. Béchamp hat ihn in der Leber, im Gehirne und in den Muskeln von Tieren unmittelbar nach dem Schlachten derselben nachgewiesen.

Da das einzige histologische Element des Organismus, welches nach dem Tode fortdauert und sich in Bakterien evolviert, die Mikrozymen sind, so ist es natürlich, diese als die organisierten Fermente zu betrachten, welche Alkohol, Essigsäure etc. erzeugen. Die Gegenwart von Alkohol in Geweben zeigt, abgesehen von den Oxydationserscheinungen, eine der Ursachen für das Verschwinden des Zuckers im Organismus.

3. Die gärungsfähige Materie, welche nach dem Tode zuerst in den Organen verschwindet, ist die Glykose, die glykogene Substanz oder irgend ein anderes Kohlehydrat. Die Produkte, welche sich bilden, sind dieselben, wie bei der Alkohol-, Milchsäure- und Buttersäuregärung.

4. Die Ursache der Zersetzung der Substanz eines Organismus nach dem Tode liegt daher in diesem selbst, und sie ist die gleiche, welche bereits unter anderen Bedingungen während des Lebens wirkt. Diese Ursache besteht in nichts anderem, als in den Mikrozymen, welche fähig sind, durch Evolution in Bakterien überzugehen.

5. Die Mikrozymen greifen vor oder nach ihrer Evolution die Eiweiſskörper und leimgebenden Substanzen nur nach Zerstörung der glykogenen Substanzen an.

6. Aber nur unter gewissen Bedingungen und unter Mitwirkung von Sauerstoff wird die animalische Substanz definitiv in Wasser, Stickstoff oder stickstoffhaltige Verbindungen durch diese Mikrozymen umgewandelt.

7. So ist auch die notwendige Zerstörung der Substanz in einem Organismus nicht zufälligen, dem Organismus fremden Ursachen preisgegeben. Die Mikrozymen sind die chemisch und physiologisch wirkenden Agenzien, welche die organische Substanz während des Lebens und nach dem Tode umwandeln. (C. r. **94.** 1533—36. [5.*] Juni.)

K. Fragner, *Der Bodensatz von Malagawein.* Vf. fand darin auſser Hefezellen, Bacillen etc. namentlich zahlreiche lebende Mikrokokken, ähnlich den Vibrionen in katarrhalischem Harne. (Casop. cesk. lekarn. **1.** 42—44. Mai. Prag.)

Paul Bert und **P. Regnard,** *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf organische Substanzen und Fermente.* Unter Bezugnahme auf die Bemerkung über die Einwirkung von Fibrin auf Wasserstoffsuperoxyd teilen die Vff. verschiedene Beobachtungen mit, welche sie zum Teil schon früher angestellt haben. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird jede Gärung, welche durch geformte Fermente bewirkt ist, angehalten; das Ferment wird getötet, und selbst nach der Elimination des Wasserstoffsuperoxydes durch eine Substanz, welche dasselbe zu zerstören vermag, beginnt die Gärung nicht wieder von neuem. In dieser Weise wird die Bierhefe schnell getötet, obgleich sie selbst das Vermögen besitzt, das Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Dasselbe ist der Fall mit allen mikroskopischen Organismen, mit Vibrionen etc. Die Essiggärung und die Fäulnis werden sofort und unter allen Umständen angehalten, sobald einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt werden. Harn, Milch etc. konnten monatelang in offenen Gefäſsen stehen, ohne die geringste Spur von Veränderung zu zeigen; während gleichzeitig angestellte Proben ohne Wasserstoffsuperoxyd in den Zustand vollster Zersetzung übergegangen waren. Alle Substanzen, welche das Wasserstoffsuperoxyd nicht zerstören, können in dieser Weise unbegrenzt lange aufbewahrt werden, während die anderen, welche es zerstören, zu gären beginnen, sobald das Wasserstoffsuperoxyd verschwunden ist. Auf lebende Zellen wirkt das Wasserstoffsuperoxyd in ähnlicher Weise wie komprimierter Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff, indem es dieselben in einen Zustand von Asphyxie versetzt. Auf die ungeformten Fermente wirkt es dagegen nicht ein. Speichel, Diastase, Magensaft und Pankreas hören nicht auf zu wirken, wenn ihnen etwas Wasserstoffsuperoxyd beigemengt wird.

Ähnlich wie das Blutfibrin wirken auch noch andere organische Substanzen zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd ein. Wird dagegen das Fibrin in Salzsäure gelöst, so ver-

liert es seine Wirkung, welche ganz im Rückstande bleibt, wie schon BÉCHAMP gezeigt hat. Auch wenn es durch künstliche Verdauung in Fibrinopepton umgewandelt wird, so wirkt es auf Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr zersetzend ein. Die sogen. fibrinogenen Substanzen, welche durch Kohlensäure aus Blutplasma gefällt werden, sind ohne Einwirkung, das Plasma dagegen und das Serum fahren nach der Ausfällung jener fort zu wirken. Aktiv sind ferner das Bindegewebe in allen Formen, die Knorpelsubstanz und das Gewebe der Leber, sowie das Osseïn. Auch vegetabilische Substanzen, z. B. das Gewebe der Champignons und besonders der Trüffeln zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd mit großer Intensität; gekeimte Gerste wirkt energischer als Blutfibrin. Alle diese Substanzen werden durch Erhitzen auf 70° wirkungslos, dagegen wird ihre Aktivität durch die Fäulnis nicht vermindert. Ohne alle Einwirkung sind: Hühnereiweiß, Kaseïn, Krystallin, die wässerige und gläserne Feuchtigkeit des Auges, Milch, Harn, Harnstoff, Eigelb, Fette, Pepsin, Speichel, Pepton, Zucker, Stärkemehl, Fruchtsäfte, sowie die Flüssigkeiten des Pericardium und des Peritonium. (C. r. **94.** 1383—86. [22.*] Mai.)

Kleine Mitteilungen.

Die Zinkproduktion von Europa im Jahre 1880 betrug im ganzen 203 330 t, welche sich auf:

Deutschland	mit	. .	99 405 t
Belgien	„	. .	65 010 t
England	„	. .	22 000 t
Frankreich	„	. .	13 715 t
Österreich etc.	„	. .	3 200 t

verteilen. Von der Produktion Deutschlands kommen auf Oberschlesien 65 437 t und wird über die dortigen Betriebsverhältnisse angegeben, daß die Herstellungskosten von 1 t Rohzink sich auf 289, der Verkaufspreis auf 338, mithin der Gewinn auf 49 M. stellen. Auf 1 t verhütteten Galmei berechnet, ergeben sich diese Werte zu resp. 34 und 39,17, mithin der Gewinn zu 5,17 Mark. (Österr. Ztschr. **30.** 310.)

Unschädlichkeit von vernickeltem Geschirr, von H. SCHULZ. Die Unschädlichkeit solcher Geschirre beim Gebrauche, zum Bereiten oder Aufbewahren von Speisen ist durch Versuche vom Vf. nachgewiesen, über welche er der Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in Bonn am 9. Jan. d. J. berichtet hat. Ein Hund, welcher täglich 0,5 g essigsaures Nickel dem Futter beigemengt bekam, bis dessen Menge auf 10,5 g gestiegen war, blieb völlig gesund und hatte in dieser Zeit an Gewicht um 1 kg zugenommen (etwa $^1/_4$ des anfänglichen). Daß aus vernickelten Geschirren überhaupt keine erhebliche Menge Metall in saure Speisen übergeht, ergiebt sich daraus, daß 2 l Milch, die in einer Schale aus reinem Nickel acht Tage lang gestanden hatten und natürlich stark sauer geworden waren, nur 0,002 g aufgenommen hatten. (Wochenschrft. f. D. Ing. 1882. 207.)

Kohlenproduktion Frankreichs 1880 und 1881. „La Houille" reproduziert die vom „Journal officiel" veröffentlichten statistischen Ausweise über die Anthracit-, Steinkohlen- u. Braunkohlenproduktion Frankreichs in den letzten beiden Jahren, welchen zufolge 1881 eine Steigerung bei den Anthraciten und Steinkohlen um 542 802 t, bei den Braunkohlen um 4 691 t oder im ganzen um 544 493 t zu verzeichnen ist. Das „Journal des Mines" bemerkt, daß diese Steigerung von geringem Belange sei, da sie wesentlich hinter jener zurückbleibt, welche, gegenüber dem Vorjahre, im Jahre 1880 Platz gegriffen hat. Letztere betrug 2 301 132 t, was auf eine noch größere Entwickelung des Kohlenbergbaues im Jahre 1880 schließen lassen dürfte. Ungenügende Kommunikationsmittel und hohe Eisenbahnfrachten werden als Grund angeführt, daß die eigenen Kohlenwerke nicht lebhaft genug betrieben werden, und man demzufolge immer große Mengen fremder Kohle zu importieren gezwungen ist. Im Jahre 1881 betrug dieser Import 8 100 000 t. Die französischen Steinkohlenwerke sind in 14 Gruppen oder Becken geteilt. Diese lieferten:

Gruppe	Anthracit 1880	Steinkohlen 1881
Nord und Pas de Calais . . .	8 545 912 t	8 989 349 t
Loire	3 637 845	3 517 940
Gard	1 948 186	2 052 975
Bourgogne, Nivern	1 548 185	1 545 619
Tarn und Aveyron	985 903	1 079 714
Bourbonnais	967 135	966 224
Auvergne	288 340	292 812
Hérault	243 857	266 275
Vogesen	187 093	178 610
Creuse-Corrèze	146 526	170 593
Westen	174 611	167 801
Westl. Alpen	127 135	118 861
Maures	4 039	796
Pyrenäen	—	—
Summa	18 804 767 t	19 347 569 t
	Lignite.	
Provence	493 589	503 760
Languedoc	31 449	29 475
Vogesen	17 294	12 957
Guyenne	8 103	9 088
Haut-Rhône	4 787	4 484
Sub-Pyrenäen	1 575	1 724
Summa	556 797 t	561 488 t
Im ganzen mineralischer Brennstoff .	19 361 564	19 909 057

(Österr. Ztschr. **30.** 164—65. 1. April.)

Inhalt: Bartoli, A., und G. Papasogli, Synthese organ. Verbind. durch Elektrolyse alkal. und alkohol. Lösungen mit Kohleelektroden 470. — Baubigny, H., Einwirk. der Wärme auf eine saure Lösung von Nickelsulfat 466. — Béchamp, A., Gärungen der animal. Substanzen 477. — Bert, P., u. P. Regnard, Einwirk. von Wasserstoffsuperoxyd auf organ. Subst. und Fermente 478. — Bischoff, C. A., Aus Malonsäureester nach der Conrad'schen Methode erhaltene mehrbasische Säuren der Fettreihe 475. — Bischoff, C. A., u. A. Emmert, Drei- u. fünfbas. Säuren der Fettsäurereihe 470; Benzylchlormalonsäureester 475. — Bizio, J., Verhalt. des Glykogens bei wirbellosen Tieren 476. — Boillat, Fr., Antisepsis 477. — Ceresole, M., Nitroaceton und Acetessigsäure 475. — Ciamician, G. L., und M. Dennstedt, Verbindungen aus der Pyrrolreihe 476. — Claissen, L., und F. E. Matthews, Einwirk. von Wasserstoffsäuren auf Cyanwasserstoff 465. — Deville, H. St.-Cl., und H. Debray, Explosive Legierungen des Zinks mit den Platinmetallen 468. — Étard, A., Cuprocuprisulfite 467; Umwandlung der Cuprocuprisulfite 468. — Fragner, K., Bodensatz von Malagawein 478. — v. Gerichten, E., Betaïn des Pyridins 476. — Haitinger, L., Vorl. Mitteil. über Glutamins. und Pyrrol 471. — Hell, C., und Fr. Urech, Einfache Diagnose tertiärer Alkohole 470. — Hjörtdahl, Th., Krystallograph. Unters. der Salze organ. Ammoniakderiv. 476. — Henry, L., Addit. von unterchlor. Säure zu Monochlorallylchlorid 474. — Jahn, H., Dampfdichte des Broms 465; Kenntn. der Aminbasen sekundärer Alkohole 475. — Kiliani, H., Darstell. von Milchsäure 470. — Kohlenproduktion Frankreichs 1880 u. 1881 479. — Kraut, K., O. Rhoussopoulos und Ferd. Meyer, Darstell. von Äthylendiamin 475. — Krutwig, J., Bleiigs. Silbersalz und die quant. Best. des Silbers in Bleierzen 467. — Ladenburg, A., Alkine 476. — v. Lippmann, E. O., α-Oxyglutarsäure in der Melasse 472. — Meyer, V., und A. Janny, Stickstoffhalt. Acetonderiv. 475; Einwirk. von Hydroxylamin auf Aceton 475. — Morris, G. H., Bestandteile des Harzöles 476. — Nölting, E., Dissociat. des Trichlorsulfomethylchlorides 473. — Perkin, W. H., Einwirk. von Acetylchlorid auf Fumarsäure 472. — Pröpper, M., Einw. von roter Salpeters. auf Acetessigäther und Monochloracetessigäther 475. — Roscoe, H. E., Im Samarskit vorkommende Erdmetalle 465. — Roscoe, H. E., und A. Schuster, Spektrum des Terbiums 465. — Roser, W., Pyrocinchonsäure 476. — Roth, C. F., Glykoline und Glykoleïne 476. — Schiff, R., Bezieh. der Molekularvolume zur Atomverkettung 470. — Schulz, H., Unschädlichkeit von vernickeltem Geschirr 479. — Thorpe, T. E., Einw. der Oxychloride des Schwefels auf Silbernitrat 465; Einw. von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat 465; Verh. von Zink, Magnesium und Eisen als Reduktionsmittel für angesäuerte Ferrisalzlösungen 465. — Tommasi, D., Einw. von Aluminium auf Kupfer 467. — Wislicenus, J., Schätzung von Haftenergien der Halogene und des Natriums an organ. Resten 469. — Zinkproduktion von Europa im J. 1880 479. — Zorn, W., Neue Darstellungsweise der untersalpetr. Säure 465.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 31. **Chemisches Central-Blatt.** 2. August 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Berthelot, *Bemerkungen über den Gebrauch der Zinkkohleelemente bei der Elektrolyse.* Ein Zinkkohleelement kann nicht als gleichwertig mit einem Zinkplatinelemente angesehen werden, wenn es sich darum handelt, die Wärmemengen zu berechnen, welche bei einigen Reaktionen frei werden, die den Strom erzeugen. Denn beim Zinkkohlepaare ist die durch den Angriff der Säure auf das Zink entwickelte Wärmemenge keineswegs die einzige, indem auch die Kohle zu eigentümlichen und verwickelten Reaktionen Veranlassung giebt. Sie absorbiert Wasserstoff und Sauerstoff und nimmt nicht nur durch ihren Kohlenstoff, sondern auch durch die demselben beigemengten fremden Bestandteile selbst an der Reaktion Teil. Dies geht aus den Versuchen von EDM. BECQUEREL (Ann. Chim. Phys. [3.] **48**. 256) über die elektromotorische Kraft dieser Elemente hervor. Ferner bemerkt der Vf., dafs die thermischen Werte, welche als Ausdruck für die elektrolytischen Reaktionen benutzt werden, nur für verdünnte Flüssigkeiten bestimmt sind. Die Effekte der Trennung einer Spur Säure und Base in gesättigten Salzlösungen lassen sich wegen der Konzentrationsänderung und der sekundären Reaktionen nicht scharf berechnen. Die Prinzipien der Rechnung allerdings sind dieselben, aber die Daten fehlen. (C. r. **94**. 1557. [12.*] Juni.)

D. Tommasi, Über den *Gebrauch der Zinkkohleelemente bei der Elektrolyse.* Vf. erwidert auf die vorstehende Mitteilung von BERTHELOT folgendes. Er habe folgendes gezeigt: durch zwei Kohlezinkschwefelsäureelemente kann eine Lösung von Kaliumsulfat zersetzt werden, was durch zwei Zinkplatinschwefelsäureelemente nicht möglich ist. Dieser Versuch wurde mit Lösungen verschiedener Konzentration von 1 p. c. bis zur Sättigung wiederholt und immer mit demselben Erfolge. Die Zersetzung des Kaliumsulfates kann unter den angegebenen Bedingungen nicht auf die Gegenwart fremder, in der Kohle enthaltener Substanzen zurückgeführt werden. Denn selbst wenn man den ungünstigsten Fall annimmt, dafs die Kohle metallische Substanzen enthielte, so könnte dies die Potentialdifferenz zwischen den Stromenden nur vermindern, anstatt vermehren. EDM. BECQUEREL hat schon im J. 1856 beobachtet, dafs, wenn man in einem Zinkplatinschwefelsäureelemente das Platin durch Kohle ersetzt, die elektromotorische Kraft des Elementes vermindert und nicht vermehrt wird. Dagegen ist bekannt, dafs in den Ketten mit zwei Flüssigkeiten das Kohleelement entweder die gleiche Kraft hat wie das Platinelement (GROVE und BUNSEN) oder sogar noch stärker ist (Dichromatkette).

Es ist ferner nicht wahrscheinlich, dafs die Erhöhung der elektromotorischen Kraft der Kohleelemente auf eine Absorption von Wasserstoff oder Sauerstoff durch die Kohle zurückzuführen sei, denn wie Vf. gezeigt hat, ist es, um gute Resultate zu erhalten, von Vorteil, wenn die Kohle in ihren Poren ein Gas, z. B. Kohlensäure, enthält, welches durch seine Gegenwart die Polarisation verhindert oder doch wenigstens verzögert. (C. r. **94**. 1709—10. [26.*] Juni.)

Vivian Lewes, Über die *Einwirkung von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kaliumhydrat auf Kaliumtetra- und -pentathionat.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 300—5; C.-Bl. 1882. 338.)

Emerson Reynolds, *Neuer Apparat zur Verflüssigung von Ammoniak.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 259—61; C.-Bl. 1882. 353.)

4. Organische Chemie.

H. G. Greenish, *Kohlehydrate des Fucus amylaceus.* Als Resultat dieser Untersuchung hat sich ergeben, daſs die in der bekannten Drogue Sphaerococcos lichenoides enthaltene gallertbildende Substanz ist mit dem Lichenin nicht identisch. Sie unterscheidet sich namentlich durch ihre Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak, durch die Schwerfällbarkeit mit Alkohol und durch die Eigenschaften des beim Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure entstehenden Zuckers. Sie scheint aber mit der Gelose PAYEN's identisch zu sein. Die Gelose besteht nicht aus Pararabin. Das beweisen die Isolierungsmethode und die leichte Umwandelbarkeit in Zucker. Beim Kochen der Gelose mit einer Mineralsäure entsteht zunächst eine Substanz, die erst bei weiterer Einwirkung der Säure in Zucker übergeht. Der Zucker ist Arabinose. Der im Handel vorkommende Sphaerococcos lichenoides enthält keinen Mannit. Da aber die Drogue bei der Bereitung mit Wasser wiederholt besprengt wird, so wäre die frische Alge auf Mannit zu untersuchen. Durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure läſst sich ein saccharifizierbares Kohlehydrat isolieren. Der bei der Zersetzung desselben entstehende Zucker ist Traubenzucker. Das Kohlehydrat ist nicht Pararabin. Auſserdem enthält die Drogue: a. Metarabin, b. Holzgummi, c. Cellulose. Die Cellulose stimmt in ihren Eigenschaften mit der der Phanerogamen überein. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 241—57 und 321—35.)

G. Zabudzky, Über ein *aus dem Kohlenstoffe des Guſseisens erhaltenes Kohlehydrat.* Bei der Zersetzung durch Kupferchlorid (oder durch ein Gemisch von $CuSO_4$ mit NaCl) eines nicht manganhaltigen Guſseisens, das weder Graphit, noch Schwefel oder Phosphor, aber 4,104 p. c. chemisch gebundenen Kohlenstoff und 0,23 p. c. Kieselsäure enthielt, schied sich der gebundene Kohlenstoff als eine dunkelbraune Substanz aus, die sich wie ein Kohlehydrat verhielt. Die Analyse derselben ergab Resultate, die sich durch die Formel $C_{12}H_6O_8$ ausdrücken lassen. Ungefähr dieselbe Zusammensetzung hatten die Rückstände, als die Zersetzung des Guſseisens durch Chlorsilber und auf elektrischem Wege ausgeführt wurde. Das Kohlehydrat aus dem Guſseisen läſst sich leicht nitrieren und giebt Haloidderivate. Der Jodverbindung entspricht die Formel $C_{60}H_{29}JO_{15}$. (SCHEIBL. Neue Ztschr. f. R.-Z.-Ind. **8**. 277.)

F. Salomon, *Elementarzusammensetzung der Stärke.* Der Vf. hat Versuche über die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärkezucker und Verzuckerungsversuche mit Kartoffelstärke nach SACHSSE's Methode und Bestimmung des Zuckers nach ALLIHN's Verfahren angestellt, ferner die durch Verzuckerung der Kartoffelstärke erhaltene Dextrose mit Hilfe des spez. Gewichtes und des optischen Verhaltens bestimmt. Die hierdurch erhaltenen Thatsachen stimmen darin überein, daſs die reine Kartoffelstärke nach der empirischen Formel:

$$C_6H_{10}O_5 \text{ oder } x(C_6H_{10}O_5)$$

zusammengesetzt ist, und daſs die von NÄGELI seiner Zeit vorgeschlagene Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31}$ für diese Substanz verworfen werden muſs. Ebenso kann unter den beiden von TOLLENS und PFEIFFER angegebenen Formeln ebenfalls nur diejenige, welche der Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ entspricht, Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen. (Journ. prakt. Chem. **25**. 348—62. Ende Mai. [April.] Braunschweig.)

L. Cuisinier, Über das *Saccharin.* Vf. hat die Versuche von PELIGOT (**80**. 395) wiederholt und berichtet über seine Resultate in einer vorläufigen Mitteilung. Zu diesem Zwecke ging er von Kartoffelstärkeglykose aus, indem er zugleich Glykose und Lävulose des invertrierten Zuckers seinen Beobachtungen unterzog. Nachdem er mit groſser Mühe einige Proben Saccharin dieser verschiedenen Glykosen dargestellt und deren Identität festgestellt hatte, unterwarf er zu gleichem Zweck die Maltose der Untersuchung, doch blieben alle Bemühungen erfolglos, die Maltose gab, nach PELIGOT's Vorschrift behandelt, durchaus kein Saccharin.

Als DUBRUNFAUT im Jahre 1879 ein Verfahren suchte, die Maltose aus den Malzsyrupen zu gewinnen, schlug er den Weg ein, die Maltose als Kalkmaltosat zu fällen; doch muſste er bald von diesen Versuchen abstehen, weil der Kalk auf die Glykose wasserentziehend wirkte. Die mit Kalk gesättigten Malzsyrupe wurden aus dem Apparat bei einer Temperatur von 20° entnommen, bis die Drehung sich nicht mehr verminderte. Die braune Flüssigkeit erschien nach der Saturation mit Kohlensäure heller und hielt neutrale Verbindungen, Zersetzungsprodukte der Maltose durch den Kalk, in Lösung. Durch Kochen konzentriert, lieſs die letztere Flüssigkeit zu unserer Überraschung feine Krystalle fallen, welche nach Abkühlung die ganze Masse durchsetzten. Schnell filtriert, erhielt

man eine sehr gefärbte Mutterlauge und einen Niederschlag, der nach wiederholtem Waschen vollkommen weifs war. Unter dem Mikroskop liefs sich dieser als aus feinen Nadeln bestehend, bei grofser Homogenität der Masse, erkennen. Nach der schliefslichen Untersuchung ergab dieser bei niedriger Temperatur getrocknete Niederschlag eine durch die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$,CaO + H_2O ausgedrückte Zusammensetzung. Er enthielt 14,07 p. c. Kalk. Zwischen 100 und 150° verliert die Verbindung ein Äquivalent Krystallwasser, so dafs seine Formel $C_6H_{10}O_5$,CaO entsprach. Er enthielt nun 14,7 p. c. Kalk.

Mit Rücksicht auf seinen Ursprung wurde das Salz Kalkmaltat genannt. Das Kalkmaltat ist sehr locker, läfst sich wegen seiner krystallinischen Struktur leicht in Pulverform bringen, es ist geschmacklos, und löst sich in heifsem Wasser ungefähr zu 1 p. c.

Wird dies Salz in Wasser suspendiert und mit einer Säure, beispielsweise Oxalsäure, behandelt, so erhält man einen Niederschlag von Kalkoxalat und eine farblose saure Flüssigkeit von einem Drehungsvermögen, auf das der Vf. später zurückkommen wird. Wird die Flüssigkeit konzentriert, so geht der saure Charakter derselben während der Verdampfung nach und nach verloren, und die entwickelten Dämpfe sind schliefslich nicht sauer. Ist die Flüssigkeit zur Syrupkonsistenz eingedampft, so läfst sie beim Erkalten grofse Krystalle fallen, welche durch Umkrystallisieren bis zur absoluten Reinheit gebracht werden können. Dieser Körper wurde mit Rücksicht auf seine Bildung anfänglich Malzsäure genannt. Doch ging man später von dieser Benennung ab.

Seit dem Tode DUBRUNFAUT's setzte Vf. das Studium der Eigenschaften der Malzsäure fort. Der Körper ist doppelbrechend und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Die zehnprozentige Lösung des bei 100° geschmolzenen Salzes gab mit dem LAURENT'schen Saccharimeter eine Drehung von $[\alpha]_D = 63{,}00°$. Das Krystallisationssystem wurde bis jetzt noch nicht bestimmt. Die Malzsäure reduziert alkalische Kupferlösung nicht und ist nicht gärungsfähig. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gleich der des Rohrzuckers. In Flüssigkeiten, wie Glycerin, Äther, Äthyl- und Methylalkohol, ist sie sehr leicht löslich. Unter der Einwirkung verdünnter Säuren vermindert sich ihr Rotationsvermögen. Konzentrierte Essigsäure löst sie und steigert ihr Drehungsvermögen, welches $[\alpha]_D = 73{,}50°$ wird.

Vf. hat konstatiert, dafs dieselbe Eigenschaft dem Saccharin zukommt, dessen Drehung unter diesen Umständen gleich $[\alpha]_D = 106{,}30°$ ist. Der Schmelzpunkt der Malzsäure liegt gegen 95°, sie ist flüchtig wie das Saccharin. Die Alkalien verbinden sich mit diesem Körper, indem sie Salze bilden, die sich gegen Lackmus neutral verhalten. Wird Kalkmilch einer genügend konzentrierten Malzsäurelösung zugesetzt, so entsteht ein Krystallbrei, welcher durch Analyse als Kalkmaltat festgestellt wurde. Die Natronverbindung ändert die Rotation der Lösung in eine linksdrehende um, welche bedeutend verstärkt wird, wenn man das Alkali durch ein Äquivalent Säure neutralisiert.

Dies überraschende Verhalten führte den Vf. zu der Annahme, dafs die eigentliche Malzsäure das polarisierte Licht links drehe, dafs sie indessen unter mannigfachen Einflüssen ihr Konstitutionswasser verliere und ein Anhydrid gebildet werde, welches nichts anderes ist als der krystallisierte Körper, der rechts dreht. Es ist gelungen, festzustellen, dafs die Sache ebenso verläuft, wenn man anstatt mit Natronmaltat mit Kalkmaltat operiert. Wendet man Säureüberschufs an, oder erhitzt man die gesättigte Flüssigkeit, so ändert sich die Drehung von links nach rechts. Bringt man die kaltgesättigte Flüssigkeit in die Saccharimeterröhre, so ändert sich die Rotation langsamer und bedarf selbst mehrerer Wochen, ehe sie konstant wird. Die Malzsäure kann mit den anderen Basen krystallisierte Verbindungen eingehen. Alle diese Salze können nach einem allgemeinen Verfahren erhalten werden, welches darin besteht, Kalkmaltat in der essigsauren Verbindung derjenigen Base zu lösen, mit welcher man die Malzsäure kombinieren will. Vf. hat sich dieser Methode zur Bildung des Bleisalzes bedient und nach einigen Tagen eine reichliche Krystallisation eines weifsen Salzes erhalten.

Die Elementaranalyse des geschmolzenen Anhydrids nähert sich, im Mittel mehrerer Analysen, der Formel $C_6H_{10}O_5$.

Nach Darstellung dieses Körpers erschien es interessant, festzustellen, ob derselbe auch aus anderen Glykosen erhalten werden könne. Zu diesem Zwecke hat Vf. den Milchzucker denselben Operationen unterworfen und mit Leichtigkeit eine reichliche Krystallisation eines weifsen Salzes erhalten, welches er nicht anstand, als Kalkmaltat anzusprechen. Aus diesem Salze erhielt er durch Zersetzung mit Oxalsäure ein Anhydrid, dessen Rotation, Krystallform, Schmelzpunkt und allgemeine Eigenschaften sich mit denen des Malzanhydrids deckten. Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab eine Zusammensetzung, welche sich der für das Malzanhydrid gefundenen näherte.

Bei Fortsetzung seiner Untersuchungen versuchte Vf. vergeblich, Kalkmaltat mit den durch Inversion der Laktose durch verdünnte Säuren entstandenen Galaktosen zu erzeugen. Diese Glykosen scheinen sich wie diejenige aus Kartoffelstärke oder Invertzucker zu ver-

halten und gaben nach der PELIGOT'schen Methode ein Saccharin, welches nach seiner Krystallform als solches der Glykose oder Lävulose erkannt wurde. Nach mehrmals wiederholter Elementaranalyse des PELIGOT'schen Saccharins fand man, daſs seine Zusammensetzung ganz der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspreche.

Zum Schluſs macht Vf. auf die frappante Analogie zwischen Maltose und Laktose einerseits und Galaktose und Glykose andererseits aufmerksam. Aus seinen Untersuchungen über das Saccharin hat er bewiesen, daſs dieser Körper, der durch seine geringe Löslichkeit auffällt, mit Kalk keine unlösliche Verbindung, welche dem Kalkmaltat vergleichbar ist, eingeht. Aus dieser einfachen Thatsache ergiebt sich, daſs die Gewinnung des Saccharins, welches in die anderen Stoffe, die sich aus der Zersetzung der Glykose ergeben, eingehüllt ist, so schwierig ist. Aus dieser Eigentümlichkeit ergiebt sich eine vollkommene Analogie in dem Verhalten des Kalks gegen die verschiedenen Glykosen, und daſs das Malzanhydrid nichts anderes ist als das Saccharin der Maltose oder Maltosaccharin.

Die Entdeckung des Malto- oder Laktosaccharins, wie diejenige des Galakto- oder Glykosaccharins vervollständigt die Zusammengehörigkeit der Glykosen, denen sie angehören. Vf. schlägt vor, das Saccharin von PELIGOT *Glukosaccharin* zu nennen, im Gegensatz zu seinem Isomeren der Maltose oder Laktose, welche man *Maltosaccharin* oder *Isosaccharin* nennen könnte.

Das Studium der Reaktionen der Alkalien auf die Glykosen wird fortgesetzt, ebenso das des Isosaccharins. Dieser Körper wird vielleicht in der Folge einige Verwendung in der Chemie finden können. (Sucrerie indigène **19.** 244; SCHEIBLER's Ztschr. f. R.-Z.-Ind. **8.** 211—213.)

C. Scheibler, *Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung über das Saccharin.* Der Entdecker des Saccharins, PELIGOT, legte demselben die Formel des gewöhnlichen Zuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, bei (SCHEIBLER's N. Ztschr. **5.** 38). Vf. bewies jedoch, daſs das Saccharin nicht nach dieser, sondern nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt sei, und zeigte weiterhin, daſs dieser Körper das Anhydrid einer Säure sei, welche er *Saccharinsäure* nannte. Gleichzeitig führte er an, daſs „die Rechtsdrehung des Saccharins für die saccharinsauren Salze in eine Linksdrehung übergeht."

Diese und andere Angaben werden nun von CUISINIER von neuem so beschrieben, wie eben erst entdeckte. Weit entfernt davon, das Verdienstliche der Arbeiten CUISINIER's, welches hauptsächlich darin besteht, gezeigt zu haben, daſs isomere Saccharine existieren, irgendwie schmälern zu wollen, so muſs Vf. den vorerwähnten Teil unserer Kenntnisse über das Saccharin doch als Resultat seiner Arbeiten für sich in Anspruch nehmen. Was die Formel $C_6H_{10}O_5$ für das Saccharin anbetrifft, so hat er dieselbe aus sechs Elementaranalysen abgeleitet. Wenn nun CUISINIER seine Zahlen gegenüber solchen Zahlen aus „mehrmals wiederholten" Analysen veröffentlicht, welche 1,14 p. c. Kohlenstoff zu wenig enthalten (nämlich 43,30 statt 44,44 p. c.), so bemerkt Vf. schlieſslich, daſs er nicht versteht, wie aus solchen Werten dennoch die richtige Formel, $C_6H_{10}O_5$, abgeleitet werden konnte. (SCHEIBLER's Ztschr. f. R.-Z.-Ind. **8.** 213—14.)

Adolf Mayer, Über die *für die Wirkung des Invertins günstigsten Temperaturen.* (Ztschrft. f. R.-Z.-Ind. **19.** 367—81.)

H. Kiliani, *Zur Kenntnis des Saccharins.* Im Anschlusse an Versuche über die Darstellung von Milchsäure aus invertiertem Rohrzucker hat Vf. auch unter den Produkten der Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker nach Milchsäure gesucht und gefunden, daſs diese Säure in der That durch Kalkhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird. Hierbei gewann er das von PELIGOT entdeckte und von SCHEIBLER besser charakterisierte Saccharin als Nebenprodukt, dessen Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und Zusammensetzung völlig den Angaben SCHEIBLER's entsprachen. Betreffs der Eigenschaften desselben kann Vf. hinzufügen, daſs man das Saccharin aus konzentrierter wässeriger Lösung durch Äther ausziehen kann, auch wenn die Lösung durch kohlensaures Natron in der Kälte stark alkalisch gemacht wurde.

Er hat dann das Verhalten des Saccharins zu Silberoxyd in folgender Weise untersucht: Eine Lösung von 3 g Saccharin in 100 ccm Wasser wurde mit 20 g Silberoxyd 14 Stunden im Wasserbade auf ca. 50° erwärmt (dabei findet lebhafte Kohlensäureentwickelung statt). Aus der vom ausgeschiedenen Silber abfiltrierten Flüssigkeit wurde das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat destilliert. Im Destillate konnte durch die Quecksilberchloridreaktion etwas Ameisensäure nachgewiesen werden. Die Hauptportion des Destillates wurde mit kohlensaurem Silber gekocht und im Filtrate eine reichliche Krystallisation von essigsaurem Silber erhalten. Die in der Retorte verbliebene Flüssigkeit wurde behufs völliger Entfernung der flüchtigen Säuren verdampft, die wässerige Lösung des Rückstandes mit kohlensaurem Kalk geschüttelt, das Filtrat

konzentriert und mit Alkohol vermischt, wodurch glykolsaurer Kalk ausgefällt wurde. Die alkoholische Lösung enthielt unverändertes Saccharin.

Demnach unterscheidet sich das Saccharin in seinem Verhalten zu Silberoxyd wesentlich von Dextrose und Lävulose. Diese liefern, wie Vf. früher gezeigt hat, bei dieser Oxydation neben Kohlensäure, Oxalsäure und Spuren von Ameisensäure nur Glykolsäure, während aus dem Saccharin neben dieser Säure noch Essigsäure entsteht. Dieses Resultat scheint darauf hinzudeuten, daſs das Saccharin eine Methylgruppe enthält, um so mehr, als auch bei der Oxydation desselben mit Chamäleon nicht bloſs Kohlensäure und Wasser, wie PELIGOT angiebt, sondern ebenfalls Essigsäure gebildet wird. (Ber. Chem. Ges. **15**. 701.)

Carl Heyer, *Zur Kenntnis der Oxydation des Rohrzuckers.* 1. *Oxydation des Rohrzuckers durch Chromsäure.* Hierdurch wurden drei einander sehr nahestehende Produkte geliefert: Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid. Vf. hat die relativen Mengen derselben bestimmt.

2. *Oxydation durch Kaliumpermanganat.* Die mit diesem Oxydationsmittel angestellten Versuche liefern den Beweis, daſs auch hierdurch Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure entstehen, die Oxalsäure bildet sich jedoch nur, wenn das Permanganat in sehr verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Wird die oxydierende Wirkung des Permanganates durch Schwefelsäure erhöht, so bildet sich nur Kohlensäure und Ameisensäure, und wenn eine genügende Menge von Permanganat vorhanden ist, so gelingt es, den Zucker vollständig zu Kohlensäure und Wasser zu oxydieren. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 336—50 und 430—50. Mai und Juni.)

Arno Behr, Über *wasserfreie Krystallisation des Traubenzuckers aus wässeriger Lösung.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1104—6. 22. [8.] Mai. Jersey City.)

E. Külz, *Zur Kenntnis des Glykogens.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1300—1. 12. Juni. [31. Mai.])

A. Müntz, Über das *Galaktin.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **26**. 121—28; C.-Bl. 1882. 298.)

C. Scheibler, *Bemerkungen über das Galaktin.* Das von A. MÜNTZ beschriebene Galatin (S. 298) gehört ohne Zweifel zu derselben Gruppe von Anhydriden, zu welchen das vom Vf. untersuchte Dextran und das von LIPPMANN aufgefundene Lävulan zählen. Vf. ist daher der Ansicht, daſs die Bezeichnung *Galaktan* passender sein würde als Galaktin. Die Repräsentanten dieser Körpergruppe sind alle nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt und besitzen ein analoges Verhalten. Sie unterscheiden sich nur durch ihr verschiedenes Drehungsvermögen:

Dextran	$[\alpha]_D = + 223$	(SCHEIBLER)
Lävulan	$[\alpha]_D = - 221$	(v. LIPPMANN)
Galaktan	$[\alpha]_D = + 84{,}6$	(MÜNTZ),

ferner durch die Produkte der Oxydation mit Salpetersäure:

Dextran liefert Oxalsäure,
Lävulan und Galaktan liefern Schleimsäure;

sowie endlich durch die Zuckerart $C_6H_{12}O_6$, in welche sie bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure übergehen:

Dextran	liefert	Dextrose
Lävulan	„	Lävulose
Galaktan	„	Galaktose.

Wahrscheinlich wird man für jede Zuckerart aus der Gruppe der Glykosen auch ein entsprechendes Anhydrid auffinden, sobald man die groſse Zahl der gummiartigen Körper (Pflanzenschleime) darauf hin näher untersucht. So enthalten vielleicht diejenigen Sorten arabischen Gummis, aus welchen Vf. die Arabinose genannte Zuckerart darstellte, das Anhydrid (Araban) dieses Zuckers. (SCHEIBL. Neue Ztschr. f. R.-Z.-Ind. **8**. 277.)

H. J. H. Fenton, *Umwandlung von Harnstoff in Cyanamid.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 262—64; C.-Bl. 1882. 333.)

A. R. Leeds, *Akroleïnharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1159—61. 22. [6.] Mai. Hoboken.)

W. Will, *Beitrag zur Kenntnis der Thiurethane.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1303—9. 12. [3.] Juni.)

W. Roser, Über die *Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1322—23. 12. [2.] Juni. Marburg.)

Eug. Waas, Vorläufige Mitteil. Über die *Einwirkung von Dichloräther auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1128—29. 22. [8.] Mai. Leipzig.)

H. Limpricht, Über *Azodisulfobenzolsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1155—56. 22. [8.] Mai. Greifswald.)

Herm. Leymann, Über *einige Derivate des α-Dinitrochlorbenzols.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1233—37. 12. Juni. [11. März.])

H. Limpricht, Über *Sulfosäuren des Oxyazobenzols.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1295 bis 1299. 12. Juni. [28. Mai.] Greifswald.)

E. H. Rennie, Über *Benzylphenol und seine Derivate.* II. Mitteil. (Journ. Chem. Soc. **41**; C.-Bl. 1882. 298.)

M. Nencki, Über die *Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen.* IV. Mitteil. Forts. von **81.** 331. 424). *Kresolaurin,* $C_{22}H_{20}O_3$, aus Kresol, Ameisensäure und Chlorzink; lebhaft rotes, amorphes Pulver; in seinen Eigenschaften dem Aurin ähnlich. *Orcinaurin,* $C_{22}H_{18}O_5$, aus Orcin, Ameisensäure und Chlorzink; dem Resaurin sehr ähnlich. Hieran knüpft Vf. Mitteilungen über die Entstehung des Aurins und seiner Homologen durch Erhitzen der Phenole mit ameisensaurem Chlorzink. (Journ. prakt. Chem. **25.** 273—84. Anf. Mai. [März.] Bern.)

V. Alexejeff, *Versuche zur Darstellung von Phenolhydrat.* Vf. fand das von Ch. Lowe (Manchester) als „hydrat of carbolic acid" beschriebene Produkt als aus einem Gemenge von Wasser mit reinem Phenol bestehend. Alle Versuche zur Darstellung des Hydrates schlugen fehl. (Z. rusk. chim. obsc. **14.** I. 110. [4.* Febr.] 1882.)

A. Sicha, *Rotwerden der Carbolsäure.* Vf. bestätigt Fabini's Behauptung, die so häufig zu beobachtende Rotfärbung von Phenol rühre von einem Kupfergehalte her. Aus einer Glasretorte destilliertes Phenol hielt sich, der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, monatelang unverändert; als jedoch auf 50 g desselben Phenols 10 Tropfen einer Kupfersulfatlösung (0,10 : 40 H_2O) zugethan wurden, trat schon nach sechstägigem Stehen in der Sonne merkliche Rosafärbung ein, die nach zwei Monaten sehr intensiv wurde. (Casop. cesk. lekarn. **1.** 49—50. Mai.)

H. Orth, Vorläufige Mitteil. über *Nitro-m-Kresole.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1130—32. 22. [1.] Mai. Darmstadt.)

Ph. de Clermont und **P. Chautard,** *Oxydation von Pyrogallussäure bei Gegenwart von arabischem Gummi.* Vor mehreren Jahren (**72.** 828) beobachtete Struve, daſs bei der Einwirkung von arabischem Gummi auf Pyrogallussäure eine rotbraune Verbindung entsteht, welche die Kupferlösung reduziert und alle Eigenschaften des Purpurogallins besitzt. Da der Vf. zu seinen Versuchen gröſsere Mengen von Purpurogallin nötig hatte, die gewöhnlichen Oxydationsmittel aber nur eine sehr ungenügende Ausbeute ergaben, so wandte er diese Reaktion an, in der Hoffnung, den Körper leichter zu erhalten. Das arabische Gummi wurde in verschieden konzentrierten Lösungen auf in Wasser gelöste Pyrogallussäure zur Einwirkung gebracht; in allen Fällen entstand Purpurogallin und immer in verhältnismäſsig groſser Menge. Am besten ist es, 10 g Pyrogallussäure in einer kleinen Menge Wasser zu lösen und dazu 500 ccm einer Lösung von 1 Tl. Gummi in 10 Tln. Wasser zuzusetzen. Man bringt dann das Ganze in einen Kolben von 2 l Inhalt, und zwar so, daſs die Berührungsfläche mit der Luft eine möglichst groſse ist. Schon nach wenigen Minuten färbt sich das Gemenge hellgelb, dann allmählich braun, und nach einigen Stunden beginnt das Purpurogallin sich abzuscheiden. Der Absatz vermehrt sich von Tag zu Tag, und nach zwei Monaten ist alles beendet. Man setzt eine groſse Menge Wasser hinzu, um den Gummi zu beseitigen, läſst den Niederschlag absetzen, wäscht durch Dekantieren mehrmals und filtriert. Das so erhaltene Purpurogallin bildet schöne goldgelbe Nadeln, welche man zur vollständigen Beseitigung des noch anhaftenden Gummis durch zwei- bis dreimaliges Aufnehmen mit Alkohol beseitigt. Die Ausbeute ist sehr vorteilhaft; nach 14 Tagen erhält man etwa 17 p. c. der angewendeten Pyrogallussäure, nach 3 Wochen 28 p. c., nach 1 Monat 40 p. c., nach 2 Monaten 67 p. c. Die Analysen führten zur Formel $C_{20}H_{16}O_9$ (s. S. 359).

Es ist nicht möglich, diese Reaktion vollständig zu erklären. Einerseits ist die Gegenwart von Luft nötig, da sich zeigte, daſs sich im Vakuum keine Spur von Purpurogallin bildete, und daſs man sich bei Gegenwart von Luft leicht davon überzeugen kann, daſs der Sauerstoff absorbiert wird. Andererseits spielt das arabische Gummi nicht etwa nur die Rolle eines Fermentes, denn wenn dem so wäre, so müſste schon eine kleine Menge ausreichen, um eine groſse Quantität Pyrogallol in Purpurogallin umzuwandeln, was nicht der Fall ist. Jedenfalls ist also das arabische Gummi hierbei modifiziert, aber die Vff. haben das Auftreten von Zersetzungsprodukten nicht konstatieren können. (C. r. **94.** 1254—55. [1.*] Mai.)

Ph. de Clermont und **P. Chautard,** Über das *Purpurogallin.* Das Purpurogallin,

welches durch Einwirkung von Oxydationsmitteln oder von arabischem Gummi auf Pyrogallol entsteht (s. d. vorige Notiz), kann auch erhalten werden, wenn man eine wässerige Lösung von Pyrogallol über Platinschwarz der Luft aussetzt. Dasselbe krystallisiert leicht aus seiner alkoholischen Lösung in Form schöner brauner Nadeln, schmilzt bei 256° und sublimiert unter Zersetzung etwas oberhalb dieser Temperatur. Mit Natron giebt es in alkoholischer Lösung das Natronsalz $C_{20}H_{12}Na_4O_9$, welches zerfließlich ist, schwer in prismatischen Nadeln krystallisiert, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol etc. ist, mit Jodäthyl ein Äthylderivat des Purpurogallins giebt und durch Säuren zersetzt wird. Eine wässerige Lösung dieses Natronsalzes giebt beim Versetzen mit Chlorbarium einen Niederschlag des Bariumsalzes $C_{20}H_{12}Ba_2O_9$, welches fast unlöslich in Wasser ist, in Tafeln krystallisiert und durch Säuren zersetzt wird. Ammoniak reagiert lebhaft auf in Wasser suspendiertes Purpurogallin. Die Farbe ändert sich aus grün in blau und zuletzt in hellgelb. Dampft man sie zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mehrmals mit Alkohol und Äther auf, so bildet der unlösliche Rest einen amidierten und wahrscheinlich auch oxydierten Körper, dessen Zusammensetzung noch nicht bestimmt werden konnte; derselbe löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und ist in Alkohol und anderen Lösungsmitteln fast ganz unlöslich.

Brom wirkt auf das trockene Purpurogallin sehr heftig ein. Man mäßigt die Reaktion, wenn man den Körper in Essigsäure suspendiert und das Brom tropfenweise zusetzt. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne und erhält nach einigen Tagen ein aus durchsichtigen Nadeln bestehendes Magma von hellroter Farbe. Die Krystalle entsprechen der Formel $C_{20}H_{12}Br_4O_9$. Dieses Brompurpurogallin krystallisiert leicht, schwärzt sich und verändert sich rasch an der Luft, löst sich in allen Lösungsmitteln, und zwar in Alkohol, Äther und Essigsäure mit gelber, in Benzin und Chloroform mit rotvioletter Farbe. In Wasser ist es unlöslich. Durch Basen wird es zersetzt, durch Salpetersäure zerstört und durch Schwefelsäure mit roter Farbe unverändert aufgelöst; es schmilzt bei 202—204°. Chlor und Jod geben ähnliche Produkte.

Einwirkung von Säuren. Durch Salzsäure wird das Purpurogallin nicht verändert. In gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich mit schöner Purpurfarbe und wird aus der Lösung durch Wasser wieder abgeschieden; wenn man aber zuvor erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure, und es entsteht ein sauerstoffreicheres Produkt. Rauchende Schwefelsäure bringt diese Umwandlung in der Kälte schon in wenigen Stunden hervor. Der neue Körper krystallisiert in langen braunen Nadeln und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_{10}$. Er giebt mit Ammoniak eine schön violette, mit Natron und Kali eine blaue Färbung. Jodwasserstoffsäure reagiert auf das Purpurogallin. Wird es damit 6—7 Stunden lang erhitzt, so bilden sich mehrere Kohlenwasserstoffe der Reihe $(C_{10}H_{14})_n$. Die Reaktion ist sehr glatt, und es scheidet sich keine Spur von Kohle ab. Der erste auf diese Weise dargestellte Kohlenwasserstoff siedet bei 195°. Er scheint der Cymolgruppe anzugehören, aber von den bis jetzt bekannten Körpern dieser Gruppe verschieden zu sein. Über 360° geht eine zähe Flüssigkeit über, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{28}$ hat; endlich wurde bei einer Temperatur, welche der Glasschmelzhitze nahe liegt, auch ein dritter Kohlenwasserstoff erhalten.

Wird das Purpurogallin am Rückflußkühler mit seinem 15fachen Gewichte Essigsäureanhydrid erhitzt, so ist die Umwandlung nach 5—6 Stunden vollendet. Man mischt die Masse mit einer großen Menge kaltem Wasser und erhält das Acetylderivat in Form eines braunen, bald erstarrenden Öles abgeschieden. Die Analyse des gereinigten Produktes ergab die Formel des Tetraacetylpurpurogallins, $[C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_4O_9]$, dasselbe bildet prismatische Nadeln, welche in feuchtem Zustande braun, in trockenem schön goldgelb sind, sich an der Luft nicht verändern, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther ziemlich löslich sind und mit Ammoniak, Natron und Kali ungefähr dieselben Reaktionen geben wie das Purpurogallin. Der Schmelzpunkt ist 186°. Bei höherer Temperatur sublimiert es, und wenn es in geschlossenen Röhren mit überschüssigem Barytwasser erhitzt wird, so wird das Purpurogallin regeneriert. (C. r. **94.** 1362—64. [15.*] Mai.)

H. Orth, *Dinitrobenzylalkohol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1136—38. 22. [1.] Mai. Darmstadt.)

Heinrich v. Niederhäusern, Über die *Entstehungsverhältnisse einiger aromatischer Äther.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1119—25. 22. [8.] Mai. Zürich.)

H. Orth, *Benzyl-m-Kresyläther.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1129—30. 22. [1.] Mai. Darmstadt.)

Edwin Kayser, *Nitrierte Kresyläther.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1132—34. 22. [1.] Mai. Darmstadt.)

Edwin Kayser, *Amidokresyläther.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1134—36. 22. [1.] Mai. Darmstadt.)

F. R. Japp und **H. H. Robinson,** Über die *Konstitution des Amarins und Lophins.*

Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$, wurde nach LAURENT durch Sättigung einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd mit Ammoniak bereitet. FOWNES stellte dasselbe durch Sieden des isomeren Hydrobenzamides mit Kali dar. Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$, erhielt FOWNES durch Destillation von Amarin und LAURENT durch Destillation von Hydrobenzamid. FISCHER und TROSCHKE (Ber. **13**. 706) gaben dem Lophin die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-N \\ C_6H_5-C-N \end{matrix}>C-C_6H_5\ (+\ H),$$

sie können aber auf Grund ihrer experimentellen Resultate über die Stellung des letzten Wasserstoffatomes nichts Bestimmtes aussagen. Zwischen dieser teilweise entwickelten Formel und denjenigen von JAPP und STREATFIELT für die durch Einwirkung von Hydroxylaldehyden und Ammoniak auf Phenanthrenchinon erhaltenen Körpern (S. 391 u. 392) besteht eine unverkennbare Ähnlichkeit. Es erschien dem Vf. demnach möglich, dafs durch Einwirkung von p-Hydroxybenzaldehyd und Ammoniak auf Benzol Hydroxylophin entstehen könne nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix} + C_6H_4(OH)-CHO + 2NH_3 = 3H_2O + \begin{matrix} C_6H_5-C-N \\ \| \\ C_6H_5-C-N \end{matrix}>C-C_6H_4(OH).$$

Der Versuch bestätigte diese Annahme, indem man Hydroxylophin erhielt, welches durch Destillation mit Zinkstaub Lophin gab, das in allen seinen Eigenschaften mit dem von LAURENT, FOWNES etc. erhaltenen übereinstimmte. Das Lophin gehört demnach zu der Klasse der von HÜBNER untersuchten Anhydrobasen und mufs *Anhydrobenzoyldiamidostilben* genannt werden. Dem Amarin geben die Vff. die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-NH \\ \| \\ C_6H_5-C-NH \end{matrix}>CH-C_6H_5.$$

Durch Ausdehnung der Reaktion auf andere Verbindungen hoffen die Vff. neue Analoge des Lophins zu erhalten. (Chem. N. **45**. 230. 26. [18.] Mai, London, Chem. Soc.)

K. Heumann und **P. Köchlin**, *Bildung von Säurechloriden mittels Chlorsulfosäure.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1114—19. 22. [4.] Mai. Zürich.)

E. Nölting und **R. Bourcart**, *Einwirkung der Schwefelsäure auf Protokatechusäure.* SEUBERLICH erhielt (1878) durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure, Gallussäure und Schwefelsäure ein Anthrachinonderivat, das Anthragallol:

$$C_6H_5.COOH + C_6H_2(OH)_3.COOH = C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>C_6H(OH)_3 + 2H_2O.$$

Durch Anwendung von Protokatechusäure, $C_6H_3(OH)_2.COOH$, an Stelle der Gallussäure hofften die Vff., in analoger Weise Alizarin, $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$, oder ein isomeres Dioxyanthrachinon zu erhalten. Zu diesem Zwecke erhitzten sie 1 g Protokatechusäure, 2 g Benzoësäure, 50 g Schwefelsäure von 66° B. auf 140—145°. Die Flüssigkeit ist schön rot und entwickelt geringe Mengen schweflige Säure. Die Gasentwickelung nimmt zu, wenn man die Temperatur erhöht; die Ausbeute ist geringer, und das Produkt weniger rein. Man giefst hierauf das Produkt in Wasser und sammelt die sich dabei abscheidenden dunkelbraunen Flocken auf einem Filter, wo man sie auswäscht. Hierauf werden sie in verdünnter Natronlauge gelöst und die dunkelbraune Lösung durch Salzsäure zersetzt. Diese Operation wiederholt man mehrmals und erhält schliefslich ein hellbraunes flockiges Produkt, welches gebeizte Baumwolle fast ebenso wie Alizarin färbt, sich aber von dem Alizarin durch die Farbe seiner alkalischen Lösung und sein Absorptionsspektrum unterscheidet. Die Ausbeute ist aufserordentlich gering. Die Vff. haben die Temperatur, die Menge der Schwefelsäure und die Zeit der Erhitzung verschieden abgeändert, ohne bessere Resultate zu erhalten. Da sich in dem Reaktionsprodukte immer grofse Mengen von Benzoësäure finden, so vermuteten sie, dafs diese Säure ganz überflüssig sei, und dafs der Farbstoff sich nur durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure auf die Protokatechusäure bilde, sowie die Rufigallussäure aus der Gallussäure, das Anthrachryson aus der Dioxybenzoësäure etc. entstehen. Der Versuch schien diese Annahme zu bestätigen, denn wenn man Protokatechusäure mit ihrem 20- bis 25 fachen Gewichte Schwefelsäure bei 140—145° 8 Stunden lang erhitzt, so erhält man ein mit dem obigen identisches Produkt. Es wurden meist 5 g Substanz angewendet. Zur Reinigung vereinigte man die Produkte mehrerer Darstellungen. Nach wiederholtem Auflösen in Natron und Zersetzen durch Salzsäure wurden die Flocken gewaschen und getrocknet und mit absolutem Alkohol erschöpft. Durch Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man dann rötliche, kry-

stallinische Krusten. Die Ausbeute ist sehr gering; 30 g Protokatechusäure gaben etwa 0,15 g Farbstoff.

Wie bereits erwähnt, färbt dieser Körper gebeizte Baumwollfaser ähnlich wie Alizarin. Man kann auch das Rohprodukt zum Färben benutzen, aber die Nüancen sind dann weniger rein. Die Reaktionen sind folgende: Alkoholische Lösung: orangegelb, durch Zusatz von Kali violett mit gelbem Reflex; alkoholisches Bleiacetat: braunflockiger Niederschlag; Chlorcalcium färbt die Lösung gelb mit violettem Reflex, nach einigen Stunden bildet sich ein Niederschlag; Chlorbarium: ebenso; Eisenchlorid: schwarzbrauner Niederschlag; Ammoniak: violettbrauner Niederschlag; Alaun: rötlicher Niederschlag; ammoniakalische Lösung: braunrot; Chlorcalcium und Chlorbarium geben damit einen braunen Niederschlag; Bleiacetat: rotbrauner Niederschlag; absoluter Alkohol: violettbrauner Niederschlag. Die Lösung in wässerigem Kali giebt mit absolutem Alkohol einen rötlichen Niederschlag, mit Alaun einen rötlichen Lack, mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Lack; konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit violettbrauner Farbe, die Lösung wird auf Zusatz von Wasser gelb unter Abscheidung eines reichlichen Niederschlages; der Körper ist leicht löslich in krystallisierbarer Essigsäure mit orangeroter Farbe.

Dieses Verhalten und die färbenden Eigenschaften der Verbindung, welche wegen Mangel an Substanz nicht analysiert werden konnte, zeigen eine ziemlich grofse Übereinstimmung mit denen, welche LIEBERMANN und CHOJNACKI für das *Rufiopin*:

$$C_6H_2(OH)_2 <{}^{CO}_{CO}> C_6H_2(OH)_2,$$

das im J. 1856 von ANDERSON entdeckt worden ist, angeben. (Bull. Par. **37**. 394—96. 5. Mai. Paris, Soc. Chim.)

Carl Langer, Über *Gesetzmäfsigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine.* II. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1328—33. 12. Juni. [31. Mai.] Zürich.)

A. R. Leeds, *Diphenylaminakroleïn.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1158—59. 22. [6.] Mai.)

Ad. Claus und **H. Schaare**, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1285—88. 12. Juni. [17. Mai.] Freiburg.)

H. Becker, *Symmetrisches Nitrotoluidin.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1138. 22. Mai. [29. April.] Darmstadt.)

E. Nölting, Über *einige Derivate des Rosanilins.* Wie bekannt, besitzen die Haloidverbindungen der aromatischen Reihe nicht die Eigenschaft, ihr Halogen leicht auszutauschen oder ihren aromatischen Rest in andere Verbindungen zu substituieren, eine Eigenschaft, welche die Haloidverbindungen der fetten Reihe charakterisiert. Wenn man dagegen in das aromatische Radikal eine oder mehrere NO_2-Gruppen einführt, so wird der Körper leicht angreifbar und das Halogen leichter ersetzt. So ist z. B. Ammoniak auf Monochlorbenzol, C_6H_5Cl, ohne Wirkung, allein mit Chlordinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2Cl$, giebt es leicht Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$. Ebenso sind die aromatischen Chloride ohne Einwirkung auf das Rosanilin, aber ihre Nitroderivate geben mit dieser Base Substitutionsprodukte, welche Farbstoffe sind. Vf. hat diese Reaktion schon vor 5 Jahren beobachtet und war der Hoffnung, dieselbe in die Industrie einzuführen. Aber die entstehenden Farbstoffe werden zu teuer, und dieselben Nüancen lassen sich weit billiger aus Azoverbindungen etc. herstellen. Die Chlornitroderivate, welche Vf. studiert hat, sind folgende: Chlordinitrobenzol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1,2,4); erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Monochlorbenzol; Pikrylchlorid, $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, und ein Gemenge von Dichlornitronapthalin, erhalten durch Behandlung von Monochlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure.

Um die Farbstoffe zu erhalten, erhitzt man 1 Mol. Rosanilin mit 1 Mol. des Chlornitroderivates, z. B. Chlordinitrobenzol unter Zusatz einer gewissen Menge Eisessigsäure in einem Ölbade 5—6 Stunden auf 180—200°. Nach dem Abkühlen zerreibt man die Masse und kocht sie mit angesäuertem Wasser, um das unangegriffene Rosanilin zu entfernen; darauf wird filtriert, getrocknet und der Rückstand mit Benzin erschöpft, um etwa vorhandenes überschüssiges Chlorid, sowie harzige Substanzen zu entfernen. Der Rückstand ist das Chlorhydrat der neuen Farbbase, gemengt mit einer gewissen Quantität kohliger Produkte. Das Salz ist unlöslich in Wasser, während das Acetat sich leicht darin löst. Man erschöpft die Masse mit siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure und giefst die alkoholischen Extrakte in verdünnte Natronlösung, wodurch sich die Base breiförmig abscheidet. Diese ist in mit Essigsäure angesäuertem Wasser löslich und kann direkt zum Färben benutzt werden. Auf Seide erhält man granatrote bis kastanienbraune Nüancen, welche im Lichte und gegen Säuren sehr beständig sind. Die getrocknete Base bildet ein amorphes schwarzes Pulver; auch die Salze haben nicht krystallisiert erhalten werden können; sie sind grün mit metallischem Reflex. Obwohl die Zusammensetzung dieses Farbstoffes durch die Analyse nicht hat festgestellt werden

können, so kann es doch nicht zweifelhaft sein, dafs er Dinitrophenylrosanilin, $C_{20}H_{18}$-$C_6H_3(NO_2)_2.N_3,H_2O$, ist, welches nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{19}N_3,H_2O + C_6H_3Cl(NO_2)_2 = C_{20}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_2.N_3,HCl + H_2O$$

entstanden ist. Die Einführung von zwei oder drei Dinitrophenylradikalen in das Rosanilin gelang nicht. Wendet man 2 oder 3 Mol. oder selbst noch mehr Chlordinitrobenzol auf 1 Mol. Rosanilin an, so erhält man immer dasselbe Produkt und findet einen Überschufs von $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ unangegriffen wieder. Das Monophenylrosanilin ist bekanntlich violett; der Eintritt von zwei Nitrogruppen ändert die Farbe in kastanienbraun.

Die Darstellung von Trinitrophenyl- und Dinitronaphtylrosanilin kann in ganz analoger Weise geschehen.

Das Phenylrosanilin giebt leicht Sulfoverbindungen, das Dinitroderivat dagegen nicht. Durch gewöhnliche Schwefelsäure wird es verkohlt, ohne dafs eine Sulfoverbindung dabei entsteht; die Einwirkung von Pyroschwefelsäure ist glatter, aber nur mit $SO_3H.Cl$ erhält man leicht ein in Wasser lösliches Sulfoderivat, welches ebenfalls ein Farbstoff ist. (Bull. Par. **37**. 390—92. 5. Mai. Paris, Soc. Chim.)

A. Rosenstiehl und **M. Gerber**, Über die *homologen und isomeren Rosaniline*. Als im Beginne der Anilinindustrie COUPIER Methoden zur ökonomischen Trennung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers fand, konstatierte er zugleich, dafs die Zahl der zur Fuchsinfabrikation geeigneten Alkaloide gröfser ist, als man annahm. Er erhielt mit dem Toluol und mit dem Xylol Farbstoffe, welche mit dem Anilinrot die gröfste Ähnlichkeit besafsen. Eine wissenschaftliche Untersuchung dieser Beobachtungen von COUPIER führte zu der Entdeckung des o-Toluidins und verschiedener Arten von Rosanilinen. Nach den damals herrschenden Ansichten hielt man diese Farbstoffe für isomere; später wurde durch E. und O. FISCHER ihre richtige Zusammensetzung festgestellt und gezeigt, dafs der eine Farbstoff 19 Atome, der andere 20 Atome Kohlenstoff enthält. Die Rosaniline müssen als tertiäre aromatische Amidalkohole angesehen werden und bilden die ersten Glieder einer homologen Reihe.

Von diesem Gesichtspunkte aus unternahmen die Vff. eine Untersuchung, welche sich an die früheren Arbeiten von ROSENSTIEHL anschliefst. Die hierbei verwendeten Basen wurden mit der gröfsten Sorgfalt gereinigt und zu zweien oder dreien der Oxydation mittels Arsensäure unterworfen. So erhielt man Körper mit den Eigenschaften der Fuchsine, Rosaniline, Leukaniline und endlich der entsprechenden Wasserstoffe. Die Analyse der letzteren beiden gestattete, die Zahl der Kohlenstoffatome eines jeden Rosanilins festzustellen. Dasjenige, welches mit einem Gemenge von Anilin und p-Toluidin, sowie das, welches mit einem Gemenge von Anilin und den beiden Toluidinen erhalten wird, sind bekannt genug, um hier nochmals beschrieben zu werden. Durch die Behandlung eines Gemenges von 1 Mol. α-m-Xylidin und 2 Mol. Anilin mit Arsensäure entstand ein Rosanilin, welches wie das vorhergehende 20 Atome Kohlenstoff enthält und identisch mit demselben ist, wie auch schon HOFMANN angenommen hat. Der aus diesem Körper dargestellte Kohlenwasserstoff besitzt den Siedepunkt und Schmelzpunkt des von E. und O. FISCHER erhaltenen Triphenylmethans.

Toluolrot. Dieser Körper wurde im J. 1866 von COUPIER entdeckt; er entsteht durch Oxydation eines Gemenges von 2 Mol. o- und 1 Mol p-Toluidin. Das Rosanilin, welches den gröfsten Teil dieses Farbstoffes bildet, ist sehr schwer rein zu erhalten, ebenso der Kohlenwasserstoff, welcher kaum krystallisiert und Monate lang in überschmolzenem Zustande bleibt. Er schmilzt bei 36—40° C. und destilliert zwischen 360 und 363°. Leichter konnte das entsprechende Leukanilin dargestellt werden, welches leicht aus seiner ätherischen Lösung krystallisiert und bei 137° siedet. Dasselbe erwies sich als identisch mit einem durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylaldehyd auf 2 Mol. o-Toluidinchlorhydrat bei Gegenwart von Chlorzink und darauf folgende Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Körper. Die Vff. haben konstatieren können, dafs das Toluolrot ein Rosanilin mit 21 Atom C enthält, welches demnach das dritte Glied der oben genannten homologen Reihe bildet. Ein diesem isomeres wurde durch Einwirkung von Arsensäure auf ein Gemenge von Mesidin und Anilin erhalten. Ein feinstes Rosanilin, das vierte Glied der Reihe, entsteht durch Oxydation von 1 Mol. α-m-Xylidin bei Gegenwart von 2 Mol. o-Toluidin; der entsprechende Kohlenwasserstoff ist das *Trikresylmethan*, $C_{22}H_{22}$: es krystallisiert sehr gut aus einer Methylalkohollösung, schmilzt bei 73° und siedet bei 377° (die höheren Temperaturgrade sind mit einem von CRAFTS konstruierten, sehr vorzüglichen Luftthermometer gemessen worden). Endlich wurde noch ein sechstes Rosanilin erzeugt, und zwar durch Oxydation von α-m-Xylidin bei Gegenwart von 2 Mol. γ-m-Xylidin. Doch konnte eine genauere Untersuchung desselben noch nicht vorgenommen werden; es scheint 24 Atome C zu enthalten. Das *Xylolrot*, welches COUPIER im J. 1866 durch Oxydation von Xylidin (aus Steinkohlenteerxylol) erhielt, kann nicht identisch mit diesem

Körper sein. Das γ-m-Xylol bildet sich nicht bei der Darstellung des Xylidins; die Isomerie der Kohlenwasserstoffe wird natürlich die Zahl der möglichen Rosaniline noch erhöhen.

Betrachtet man die Eigenschaften dieser verschiedenen Körper im ganzen, so findet man, dafs die Differenzen zwischen zwei benachbarten Gliedern sehr gering sind. Sie treten nur hervor, wenn man entfernte Glieder miteinander vergleicht. Im allgemeinen wird das Chlorhydrat löslich in Wasser, krystallisiert schwerer, färbt Wolle mit einem Violettrot, welches sich mehr dem reinen Rot nähert, je höher das Molekulargewicht ist; die Base selbst wird löslicher, und der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes höher, während sich zugleich die Substitutionen schwieriger ausführen lassen. (C. r. **94.** 1319—21. [8.*] Mai.)

A. Michaelis und **Cl. Paneck,** Über die *Homologen des Phosphenylchlorides. I. Tolylphosphorverbindungen:*

p-Tolylphosphorchlorür, $C_6H_4(CH_3)^1(PCl_2)^4$;
o-Tolylphosphorchlorür, $C_6H_4(CH_3)^1(PCl_2)^2$;
p-Tolylphosphortetrachlorid, $C_6H_4(CH_3)^1(PCl_4)^4$;
o-Tolylphosphortetrachlorid, $C_6H_4(CH_3)^1(PCl_4)^2$;
p-Tolylphosphoroxychlorid, $C_6H_4.CH_3.POCl_2$;
p-tolylphosphinige Säure, $C_6H_4(CH_3)PO_2H_2$,

deren K-, Am-, Ba-, Pb-, Cu-Salz und der Äthyläther;

o-tolylphosphinige Säure, $C_6H_4(CH_3)^1(PO_2H_2)^2$;
p-Tolylphosphinsäure, $C_6H_4(CH_3)^1[PO(OH)_2]^4$,

deren K-, Ba-, Ag-Salz;

o-Tolylphosphinsäure, $C_6H_4(CH_3)^1[PO(OH)_2]^2$,

deren Ag-Salz;

p-Tolylphosphin, $C_6H_4(CH_3)^1(PH_2)^4$.

Xylylphosphorverbindungen:

Xylylphosphorchlorür, $C_8H_9PCl_2$;
xylylphosphinige Säure, $C_8H_9PO_2H_2$;
Xylylphosphinsäure, $C_8H_9PO(OH)_2$.

(LIEB. Ann. **212.** 203—39. Ende April. [Sept. 1881.] Aachen.)

W. Will und **O. Bielschowski,** *Einwirkung von Jodalkylen auf Ditolylthioharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1309—18. 12. [22. Mai.] Berlin.)

C. L. Müller, Über *einige Derivate der p- und o-Nitrozimtsäure.* Das Nitrieren der Zimtsäure geschah nach den Angaben von BEILSTEIN und KUHLBERG; die isomeren Nitrosäuren wurden aus dem Rohprodukte durch Überführung derselben in die Äthylester, deren Löslichkeit in Alkohol sehr verschieden ist, getrennt. Der p-Ester bildet feine, schwach gelbliche, seidenglänzende Nadeln, welche bei 137° schmelzen; die p-Nitrozimtsäure bildet feine gelbliche, stark glänzende, rechteckige Blättchen oder Nädelchen, welche bei ungef. 276° schmelzen; der o-Ester bildet schöne, $^1/_2$—1 cm lange, gelbe rhombische Krystalle, deren Schmelzpunkt 42° ist, und die daraus erhaltene o-Nitrozimtsäure bildet sehr fein verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 232°. Durch Behandeln der Nitroester mit Brom in Schwefelkohlenstoff wurden die Bromadditionsprodukte *p-* und *o-Nitrophenyldibrompropionsäureäthylester* erhalten, und aus dem p-Ester gewann man durch Behandlung mit zwei Molekülen alkoholischem Kali zwei isomere Nitromonobromzimtsäureester:

$$C_6H_4NO_2—CH{=}CBr—COOC_2H_5 \text{ und } C_6H_4NO_2—CBr{=}CH—COOC_2H_5;$$

jener mit dem Schmelzpunkte 63°, dieser von 93°, und aufserdem ein Kalisalz, aus welchem man durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Destillieren mit Wasserdämpfen p-Nitrophenylacetylen, $C_6H_4NO_2—C{\equiv}CH$, erhielt, während aus der Lösung in der Retorte p-Nitromonobromzimtsäure vom Schmelzp. 205° erhalten wurde.

Das Bariumsalz der letzteren zersetzt sich beim Kochen und auch schon beim Abdampfen seiner Lösung in Nitrophenylacetylen, Brombarium und Kohlensäure. Als man den p-Nitrophenyldibrompropionsäureäthylester mit 3 Mol. alkoholischem Kali behandelte, verlief die Reaktion unter Bildung von p-Nitrophenylpropiolsäure ziemlich glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_4NO_2—CHBr—CHBr—COOC_2H_5 + 3KOH = C_6H_4NO_2—C{\equiv}C—COOK + 2KBr + 2H_2O + C_2H_5OH.$$

Die aus dem Kalisalze durch Schwefelsäure abgeschiedene freie p-Nitrophenylpropiolsäure schmilzt bei 181°. Sie zerfällt beim Destillieren mit Wasserdampf in p-Nitrophenyl-

acetylen und Kohlensäure. Aus dem o-Nitrophenyldibrompropionsäureester erhielt man durch Behandlung mit 3 Mol. alkoholischem Kali neben o-Nitrophenylacetylen das Kalisalz der o-Nitrophenylpropiolsäure.

Die daraus abgeschiedene freie Säure schmilzt bei 157°. Setzt man zu ihrer alkalischen Lösung eine geringe Menge Eisenvitriol hinzu, so fällt dessen Oxydhydrat aus. Fügt man jetzt mehr Eisenvitriol zu, schüttelt und filtriert, so überzieht sich das gelbe Filtrat bei längerem Stehen an der Luft mit einem metallisch schimmernden Häutchen, welches nichts anderes als Indigblau ist. Ein ähnliches Resultat ergab die Reduktion der Säure mit Schwefelwasserstoff. Dagegen erhält man mit Zinn und Salzsäure keinen Farbstoff, sondern es entsteht wahrscheinlich die Amidosäure oder das innere Anhydrid derselben, welches zum Carbostyril in derselben Beziehung steht, wie die o-Amidophenylpropiolsäure zur o-Amidozimtsäure, also folgende Konstitution hat:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}NH \\ | \\ C{\equiv}C\text{—}CO. \end{array}$$

Vf. hat diese Arbeit im Wintersemester 1879—1880 und im Sommersemester 1880 im Laboratorium der technischen Hochschule in München auf Veranlassung ERLENMEYER's ausgeführt und zur Inaugural-Dissertation benutzt. Er hatte die Absicht, die Reduktionsprozesse und Reduktionsprodukte der o-Nitrophenylpropiolsäure eingehender zu studieren, wird aber diese Arbeit nicht fortsetzen, da BAEYER, ohne dafs der Vf. davon Kenntnis hatte, mit derselben Arbeit beschäftigt ist und inzwischen ein Patent auf die Fabrikation von Indigo aus o-Nitrozimtsäure genommen hat. Die seit der Abfassung der Arbeit erschienenen Mitteilungen von TIEMANN und OPPERMANN, sowie von BAEYER im 13. Bande der Ber. Chem. Ges. sind im Texte unberücksichtigt geblieben. (LIEB. Ann. **212**. 122—49. Ende April. München.)

Kleine Mitteilungen.

Bergwerksbetrieb Österreichs im Jahre 1880.

Produkte	Meter Centner	gegen 1879 (+) (—)	Prozent
I. Bergbauproduktion.			
Golderz	1 280	— 1 085	45,91
Silbererz	125 732	+ 17 999	16,71
Quecksilbererz	453 460	+ 61 935	15,8
Kupfererz	49 268	+ 6 571	15,39
Eisenerz	6 968 323	+ 685 860	10,9
Bleierz	108 418	— 1 186	1,08
Nickel- und Kobalterz	159,28	— 114,89	41,9
Zinkerz	215 639	+ 21 752	11,21
Zinnerz	6 240	+ 262	4,38
Wismuterz	2 000	+ 1 951,74	4044,21
Antimonerz	2 020	+ 295	17,10
Arsenikerz	—	—	—
Uranerz	51,40	— 20,87	28,87
Wolframerz	596	+ 526,42	756,56
Chromerz	2 768	— 285	9,3
Schwefelerz	104 660	+ 17 865	20,58
Alaun- und Vitriolschiefer	1 002 932	— 168 317	14,37
Manganerze	88 744	+ 54 417	158,45
Graphit	137 177	+ 22 268	19,37
Asphaltstein	2 011	+ 155	8,35
Braunkohlen	84 206 469	+5 147 117	6,51
Steinkohlen	58 896 311	+5 110 262	9,5

Produkte	Meter Centner	gegen 1879 (+) (—)	Prozent
II. Hüttenproduktion.			
Gold	0,41	+ 0,243	16,71
Silber	302,57	+ 7,225	2,44
Quecksilber	3 691	— 594,3	13,9
Kupfer	5 001	+ 2 419	93,7
Frischroheisen	2 863 202	+303 671	11,9
Gußroheisen	339 818	+ 40 954	13,7
Blei	56 440	— 3 363	5,62
Glätte	35 906	+ 3 894	12,16
Nickel- und Kobaltspeise	40	— 10	20,0
Zink	37 557	+ 4 750	14,48
Zinn	291	— 41	12,39
Wismut	5,34	+ 1,09	25,64
Antimon	1 249,38	+ 403,38	47,68
Arsenik	7,06	— 60,94	89,62
Uranpräparate	28,39	— 5,95	17,33
Schwefel	4 021	+ 1 923	91,66
Schwefelkohlenstoff	889	+ 302	50,67
Eisenvitriol	12 022	— 1 714	12,48
Schwefelsäure und Oleum	122 345	+ 2 320	1,93
Alaun	21 038	+ 1 313	6,65
Vitriolstein	66 668	+ 6 500	10,80
Mineralfarben (excl. der Uranpräparate)	13 842	+ 403	2,99

(Statist. Jahrb. d. k. k. Ackerbauministeriums 1880. 3. Heft. 1. Liefrg. Wien, 1881.)

Bergwerksproduktion Großbritanniens im Jahre 1880.

Produkte	Menge t	Produkte	Menge t
Kohle	146 818 622,0	Manganerz	2 839,05
Eisenerz	18 020 049,8	Wolfram	0,95
Zinnerz	13 737,95	Ocker und Umbra	6 126,45
Kupfererz	52 118,0	Arsenik	5 731,25
Bleierz	72 245,0	Flußspat etc.	458,01
Zinkerz	27 547,0	Thon	3 062 544,0
Eisenkies	31 708,1	Salz	2 645 000,0
Golderz	(220 Pfd.)	Baryt	18 476,95
Silbererz	14,4	Jet	(6720 Pfd.)
Kobalt- und Nickelerz	49,15	Verschiedene andere Mineralien	—

gegen 56 Mill. im Jahre 1879. Die Wertsteigerung liegt hauptsächlich in der Kohlenproduktion.
Aus den im Jahre 1880 geförderten Erzen wurden folgende Metallmengen dargestellt:

Produkte	Menge	Produkte	Menge
Gold	10 Unz.	Kupfer	3 662 t
Silber aus Erzen	1 765 „	Blei	56 949 „
Silber aus Blei	295 518 „	Zink	7 162 „
Roheisen	7 749 233 t	Andere Metalle (geschätzt)	—
Zinn	8 918 „		

(Mining Record Office; B.-H.-Ztg. **41.** 86. 3. März.)

Erkennung von Speichelflecken, von Cervera. Die bekannte Thatsache der Gegenwart von Kaliumsulfocyanid im Speichel wird vom Vf. zum Nachweise des letzteren benutzt. Er läßt den betreffenden Stoff durch Kapillarität sich mit einer konzentrierten Lösung von Eisen-

chlorid befeuchten, wobei sofort die blutrote Reaktion eintritt, wenn Speichel zugegen war. Diese Reaktion geben andere, ähnliche Flecke hervorrufende Stoffe (Eiter, Nasen-, Vaginal-, Tripperschleim, Sperma) nicht. (DRUGG. Circular 4. 1882; Pharm. Centralh. 1882. 230.)

Darstellung von Rotfarbe bei der Antimongewinnung in England, von COOKSON & CO. Die Vff. produzieren eine feine Rotfarbe für Ölanstrich auf Eisen etc. aus Eisenvitriol. Diesen gewinnt man aus Schwefeleisen und letzteres bei der Antimonproduktion durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit Eisenabfall. Das hierbei als Nebenprodukt gewonnene Schwefeleisen verschmilzt man mit noch etwas mehr Eisenabfall im Flammenofen zu einem eisenreicheren Schwefeleisen, welches man dann in gut verschlossenen und mit Rührvorrichtung versehenen, mit Blei ausgekleideten Gefäßen mittels verdünnter Schwefelsäure auflöst. Das entwickelte Schwefelwasserstoffgas verbrennt man zu schwefliger Säure, die man in Schwefelsäurekammern leitet, und die Eisenvitriollösung gelangt mittels Rinnen in einen Flammenofen, wo sie durch Erhitzen von der überstreichenden Flamme abgedampft wird. Dabei mengt man Kreide hinzu, und nach dem Eintrocknen glüht man die Masse, so daſs ein Gemenge von Eisenoxyd und Gips entsteht. Dieses nimmt man als rotbraune Klumpen aus dem Ofen und mahlt dieselben auf der Kollermühle. Hierauf glüht man die Masse bei gelinder Rothitze und unter Umrühren mit Krücken von neuem im Flammenofen, bis sie eine schöne rote Farbe annimmt. Nach dem Abkühlen wird das Pulver geschlämmt, getrocknet, gemahlen, gesiebt und als „Venetian red paint" zum Versandt verpackt. Die Menge des Kreidezusatzes richtet sich nach der helleren oder dunkleren Farbe, die man verlangt. (Jern-Kont Annaler 1882; B.- und H.-Ztg. 41. 250.)

Über Xylidin-Ponceau und seine Anwendung in der Baumwollfärberei, von LAUBER und A. GRABOWSKI. Im Bullet. de Rouen (1881. 319) behandelt E. BLONDEL das in neuerer Zeit in den Handel gebrachte Ponceau; in Rouen wurde dasselbe zuerst von POIRRIER im September 1879 eingeführt. Man erhält das Ponceau durch Einwirkung einer verdünnten Lösung eines Salzes des Diazoxylols auf Disulfonaphtol; die Flüssigkeit wird alkalisch gemacht, das Ponceau bildet sich sofort und wird durch Kochsalz ausgefällt. Es ist das Natronsalz einer wasserlöslichen Säure, und seine Nüance wechselt mit der Natur des angewendeten Disulfonaphtols.

Es bestehen zwei isomere Verbindungen der Säure, von denen die eine mit dem Diazoxylen ein gelbliches, die andere ein mehr karminrotes Ponceau bildet, und zwar nach Ansicht BLONDEL's aller Wahrscheinlichkeit nach in folgender Weise:

$$\underset{\text{Diazoxylen}}{C_8H_9N_2OH} + \underset{\text{Disulfonaphtol}}{C_{10}H_5(SO_3H)_2OH} = H_2O + \underset{\text{Säure, deren Natriumsalz das Ponceau liefert.}}{C_8H_9N_2C_{10}H_4(SO_3H)_2OH}$$

Das Ponceau ist in Wasser leicht löslich, und zwar bis zu 100 g im Liter, ohne daſs sich ein bemerkbarer Niederschlag bildet; es ist wenig löslich in Alkohol und Glycerin, leicht löslich in Essigsäure. Zu den Pflanzenfasern besitzt es keine Affinität, dagegen eine sehr starke zu den tierischen, welche es ohne Vermittelung eines Mordant sehr lebhaft und lichtecht färbt. Die Farbe widersteht kochendem Wasser sehr gut, besonders wenn man das Ponceau mittels eines Bariumsalzes fixiert hat; in schwach alkalischen oder in Seifenbädern verschwindet sie leider vollständig.

Obwohl die Ponceaufarben sich ziemlich gut an der Luft halten, bleichen sie doch unter längerem Einflusse direkter Sonnenstrahlen; Proben von baumwollenen Geweben, mit oder ohne fällende Salze (Thonerde, Barium, Zinn) gefärbt, hatten erst, nachdem sie die Monate Juli und August 1880 der Sonne ausgesetzt worden, eine merkbare Schwächung erfahren. Nach 8 Monaten war die Entfärbung, die allmählich vor sich gegangen war, fast vollständig, und es blieb nur noch ein schmutziges Rosa. Immerhin bemerkte man, daſs die Nüance an denjenigen Stellen, welche die Fensterrahmen gegen die zerstörende Wirkung der Sonne geschützt hatten, fast unangegriffen geblieben war. Die Laboratoriumsluft, die ja oft mit sauren oder alkalischen Dämpfen gesättigt ist, lieſs keinerlei Einwirkung bemerken.

Tannin und Pflanzenfarbstoffe wirken in keiner Weise auf die Ponceaulösung; man kann sie daher mit diesen in allen Verhältnissen mischen; Gummi und Stärke sind ebenfalls ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure verändert die Farbe nicht; in konzentriertem Zustande macht sie die Farbe noch lebhafter, und könnte das Ponceau infolge dieser seltenen Eigenschaft nach BLONDEL's Ansicht bei der Herstellung gewisser Celluloidarten mit Vorteil verwendet werden. Auch Salzsäure ist ohne Wirkung; reine oder verdünnte Salpetersäure führen das Rot in wenigen Stunden in Orangegelb über; Zinnchlorür im Überschusse reduziert das Ponceau bis zur vollständigen Entfärbung; Chlor und Hypochlorite in jenem verdünnten Zustande, wie sie beim Bleichen der Baumwolle angewendet werden, entfärben die wässerige Ponceaulösung nur langsam; kaustische und kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung.

Die Acetate von Blei und Thonerde fällen das Ponceau in Form eines Lackes, dessen Bildung durch Essigsäureüberschuſs verhindert wird; die Fällung ist stets, namentlich mit Thonerdeacetat, unvollständig; dagegen wird das Ponceau mittels löslicher Barytsalze vollständig gefällt. Der Lack ist merklich bläulicher als die ursprüngliche Lösung, und ein Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure stört die Fällung mittels der Barytsalze durchaus nicht. Der Lack ist unlöslich in heiſsem wie in kaltem Überschusse des Fällungsmittels, löst sich dagegen in einer groſsen Menge kalten Wassers, schneller in heiſsem; Kochsalz giebt einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag. Zinnchlorür erzeugt in verdünnter Lösung einen orangeroten Niederschlag, der beim Trocknen durch einen Überschuſs des Reagens entfärbt wird.

Man müſste annehmen, daſs der Farbstoff mittels der den Lack bildenden Basen, wenn diese in den unlöslichen Zustand übergeführt worden, ähnlich den Pflanzenfarbstoffen stärker fixiert und an die fällende Base kräftiger gebunden sein müſste. Es findet jedoch das Gegenteil statt, denn der Farbstoff scheidet sich in diesem Falle aus. Gieſst man nämlich kochendes Wasser auf ein Filter, welches den aus Bariumsalz und Ponceau gebildeten Lack enthält, so erhält man eine schwach rosa gefärbte Lösung, in der das Bariumsalz vorherrschend ist. Wird dem kochenden Wasser etwas Schwefelsäure oder Alaun zugesetzt, so färbt sich das Filtrat unter Zersetzung des Lackes intensiv, der Farbstoff flieſst rasch in konzentrierter Lösung ab, und auf dem Filter bleibt Bariumsulfat, welches kaum noch hell orange gefärbt ist.

Wird zu der Ponceaulösung Natriumaluminat hinzugefügt, so entsteht kein Niederschlag; giebt man jedoch die zur Fällung der Thonerde nötige Menge Chlorammonium zu, so flieſst beim Filtrieren und Nachwaschen mit heiſsem Wasser der Farbstoff sofort ab, und auf dem Filter bleibt schwach gefärbtes Thonerdehydrat zurück; es hat also der Farbstoff zur Thonerde keinerlei Affinität, weshalb auch mit Thonerde mordanziertes Gewebe nach dem Färben und Waschen nur Spuren Ponceau zurückhält. Unreine Ponceausorten zeigen beim Ansäuern eine höchst charakteristische Erscheinung.

Werden zu einer Lösung von 25 g Ponceau im Liter 100 ccm Essigsäure gesetzt, so scheidet sich beim ruhigen Stehen bald an der Oberfläche eine braune teerartige Substanz ab. Dieselbe hat in der Wärme eine weiche Konsistenz und ein schwammiges Aussehen; durch Pressen wird sie klebrig und nimmt beträchtlich an Volum ab; das Trocknen macht sie hart und brüchig, und in allen Fällen bleibt sie vollständig unlöslich in Wasser. Blondel fand diese Verunreinigung nur in dem Produkte einer einzigen Fabrik, und auch diese hat ihre Produkte seither verbessert.

Wie es leider bei vielen Anilinfarben vorkommt, so wird auch das Ponceau häufig mit Dextrin verfälscht. An der helleren Farbe des Produktes schon oder durch vergleichende Druckversuche mit einem durch chemische Untersuchung rein befundenen Produkte läſst sich diese grobe Verfälschung leicht erkennen. Wegen der Schönheit und der Dauerhaftigkeit der Ponceaulacke versuchte Blondel, dieselben zur Bereitung von Ölfarben anzuwenden. Das Anreiben der getrockneten Lacke mit Öl ergab ein höchst ungenügendes Resultat; die Farbe war schwarz, und die Paste blieb bei der Zerreibung im Mörser wie mit der Walze körnig und ohne Feuer. Es wurde nun in einer Porzellanschale abgetropfter Barytlack in Leinöl eingetragen, das Ganze langsam im Ölbade von 180—200° erhitzt und das abdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch Leinöl ersetzt. Die Masse wird nach einiger Zeit gleichartig und durch Zusatz einer geringen Menge Alkohol plastisch. Weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, ist Sache der Spezialisten. (Pol. J. **244.** 458—60. Ende Juni.)

Nickel-Galvanoplastik, von Boudreaux. Es ist bekannt, daſs, wenn man Nickel auf eine Guſsform niederschlägt, welche mit Graphit bedeckt ist, das elektrolytisch niedergeschlagene Nickel, sobald es eine gewisse Dicke erreicht hat, sich von der Form ablöst und zusammenrollt. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der Absorbierung von Wasserstoff durch das krystallisierte Nickel, welches im Vergleiche zu gewöhnlichem Guſsnickel sehr porös ist und in Zeit von 12 Stunden 160 mal sein eigenes Volum Wasserstoff absorbiert, wenn es sich an dem negativen Pol einer ziemlich kräftigen galvanischen Batterie befindet. Boudreaux, Vater und Sohn, haben nun dieses Hindernis beseitigt und vermögen, Nickel in beliebigen Dicken elektrolytisch niederzuschlagen. Sie hatten auch auf der elektrischen Ausstellung zu Paris eine Anzahl von Clichés und Reproduktionen von Kunstgegenständen, die nicht plattiert, sondern auf galvanoplastischem Wege hergestellt waren, zur Schau gebracht, an denen das Nickel über einen Millimeter dick war. Die Galvanoplastik hat vor dem einfachen Nickelplattieren mehrere wesentliche Vorteile voraus, von denen der wichtigste darin besteht, daſs durch die galvanoplastische Reproduktion alle die feinen Linien und alles Zarte der Form gewahrt werden, während dieselben beim Nickelplattieren mehr oder minder verdorben werden. Da der Widerstand des Nickels gegen mechanischen Druck dreimal gröſser ist als der des Kupfers, und die Dichtheit der beiden Metalle einander beinahe gleichkommt (Nickel 8,57, Kupfer 8,90), so braucht die Reproduktion eines Kunstartikels in Nickel nur eine weit geringere Dicke zu erhalten, als eine in Kupfer, ohne an Stärke zu verlieren, während sein Gewicht beträchtlich geringer wird. Niederschläge von Nickel können auſserdem wieder mit einem galvanischen Niederschlage von Kupfer von erforderlicher Dicke ver-

sehen werden. Die besonderen guten Eigenschaften des Nickels bestehen darin, dafs es so hart wie Stahl und weniger oxydierbar als Silber ist, dafs Sulfide auf dasselbe nicht einwirken, dafs es sich strecken läfst und zähe ist, dafs es nicht leicht schmilzt, und sein Preis von Tag zu Tag ein geringerer wird. Das Nickel empfiehlt sich daher besonders für Stereotypplatten, von denen eine sehr grofse Anzahl von Abdrücken genommen werden soll, wie es bei den Postmarken, bei Banknoten etc. nötig ist. Besonders vorteilhaft würden solche Stereotypplatten von Nickel in der Chromotypographie sich erweisen, weil viele Druckerfarben das Kupfer angreifen und die Clichés zerstören, ja sie selbst durch die Wirkung des Kupfers leiden. (Ind.-Bl. **19.** 212—13. 8. Juli.)

Über einen Cölestingang in Frankreich. Nach LACHAT kommt in der Commune von Condorcet, Arrondissement von Nyons (Drôme), ein Cölestingang von mindestens 5 m Mächtigkeit in einem Gipsstock von etwa 50 m Dicke vor, und zwar bildet der Gang die Dachzone des Gipses, und zwischen beiden zeigt sich ein allmählicher Übergang. Das Ganze des Gipsstockes und des Ganges kontrastiert sehr durch die hellgelbliche Farbe von der dunkleren Farbe der umgebenden Kalkschiefer. Der Cölestin hat eine fasrigblättrige oder fasrige Textur mit krystallinischen Bildungen in Spalten, zeigt oft schöne Krystalle, die aber selten durchscheinend sind. Bald ist das Mineral rein und dann schön weifs oder bläulichweifs, bald gemengt mit Lagen von Spateisenstein, Dolomit oder Mergel, dann ist er weifs und rötlich geadert und gleicht dem Anhydrit der Alpen. Der reine und weifse Cölestin ist reichlich vorhanden, und seine Farbe ist reiner als die der schönsten Schwerspatstufen. Wegen dieser Eigenschaften ist das Mineral für verschiedene industrielle Zwecke nutzbar, in der Keramik, Papierfabrikation etc., und es giebt wenig Schwerspatgänge, welche eine gröfsere Produktion geben könnten als die Lagerstätte von Condorcet. Von Schwerspat und Anhydrit unterscheidet sich der Cölestin durch folgende Reaktionen: durch sein spez. Gewicht von 3,510, Anhydrit 2,93, Schwerspat 4,60; durch seine gröfsere Schmelzbarkeit als die des Schwerspats und die geringere als die des Anhydrites; durch seine Löslichkeit in der Sodaperle vor dem Lötrohr, in welcher Kalk unlöslich ist; durch seine karminrote Flammenfärbung, fahlgrün bei Baryt und ponceaurot bei Anhydrit. Der Cölestin von Condorcet enthält nur Spuren von Baryt, aber vor dem Lötrohr ist zuweilen ein Kalkgehalt zu erkennen. Es finden sich darin oft isolierte Partien von Bleiglanz und blättriger Blende, aber nie Schwefelkies und Quarz. Die Kalkschiefer, welche das westliche Salband des Ganges bilden, enthalten eine grofse Menge Cölestin- und Kalkspattrümmer mit krystallinischer Blende. Bislang hat man angenommen, der Cölestin bilde keine Gänge, sondern komme nur als zufälliger Bestandteil in geschichteten Terrains, speziell im Tertiär vor. So enthält die Schwefelgrube des Tapets bei Apt schöne wasserhelle Krystalle davon, und ebensolche kommen in Gruben Siciliens vor, welche sich im Tertiär befinden. Aber die Beschaffenheit der Lagerstätte von Condorcet läfst keinen Zweifel über den gangartigen Ursprung; sie geht rechtwinkelig durch die Schichtung und enthält Bleiglanz und Blende, Gangmineralien, die Ausfüllung hat eine ausschliefslich krystallinische Textur, und die Kalkschiefer sind mit transversalen Trümmchen von Cölestin durchsetzt. (Ann. des min.; B.-H.-Z. **41.** 240—41.)

Inhalt: Alexejeff, V., Darstell. von Phenolhydrat 486. — Becker, H., Symmetr. Nitrotoluidin 489. — Behr, A., Wasserfr. Krystallisat. des Traubenzuckers aus wässer. Lösung 485. — Bergwerksbetrieb Österreichs 492. — Bergwerksprod. Grofsbritann. i. J. 1880 493. — Berthelot, Gebrauch der Zinkkohleelemente bei der Elektrolyse 481. — Boudreaux, Nickel-Galvanoplastik 495. — Cervera, Speichelflecke 493. — Claus, A., u. H. Schaare, Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin 489. — Clermont, Ph. de, u. P. Chautard, Oxyd. v. Pyrogalluss. bei Gegenw. v. arab. Gummi 486; Purpurogallin 486. — Cookson u. Co., Darstel. v. Rotfarbe bei d. Antimongewinn. in England 494. — Cölestingang in Frankreich 496. — Cuisinier, L., Saccharin 482. — Fenton, H. J. H., Umwandl. v. Harnstoff in Cyanamid 485. — Greenish, H. G., Kohlehydrate des Fucus amylaceus 482. — Heumann, K., und P. Köchlin, Bild. von Säurechloriden mittels Chlorsulfos. 488. — Heyer, C., Oxydat. des Rohrz. 485. — Japp. F. R., und H. H. Robinson, Konstitut. des Amarins und Lophins 487. — Kayser, E., Nitrierte Kresyläther 487; Amidokresyläther 487. — Kiliani, Saccharin 484. — Külz, Glykogen 485. — Langer, C., Substitut. aromat. Amine 489. — Lauber, u. A. Grabowski, Xylidinponceau 494. — Leeds, A. R., Akroleinharnstoff 485; Diphenylaminakrolein 489. — Lewes, V., Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kaliumhydrat auf Kaliumtetra- u. -pentathionat 481. — Leymann, H., Deriv. des α-Dinitrochlorbenzols 486. — Limpricht, H., Azodisulfobenzolsäuren 486; Sulfosäuren des Oxyazobenzols 486. — Mayer, A., Wirkung des Invertins 484. — Michaelis, A., u. Cl. Panek, Homologe des Phosphenylchlorides 491. — Müller, C. L., Deriv. der p- und o-Nitrozimtsäure 491. — Müntz, A., Galaktin 485. — Nencki, M., Verbind. der ein- u. zweibas. Fettsäuren mit Phenolen 486. — v. Niederhäusern, H., Entstehungsverhältn. einiger arom. Äther 487. — Nölting, Deriv. des Rosanilins 489. — Nölting, E., u. R. Bourcart, Einwirk. der Schwefels. auf Protokatechus. 488. — Orth, Nitro-m-Kresole 486; Dinitrobenzylalkohol 487; Benzyl-m-Kresyläther 487. — Rennie, E. H., Benzylphenol u. seine Deriv. 486. — Reynolds, E., Verflüss. von Ammoniak 482. — Rosenstiehl. A., u. M. Gerber. Homologe u. isom. Rosaniline 490. — Roser, W., Wasserabspalt. innerhalb des Moleküls 485. — Salomon, F., Elementarzusammensetz. der Stärke 482. — Scheibler, C., Bemerk. über d. Saccharin 484; Über das Galaktin 485. — Sicha, Rotwerden der Carbols. 486. — Tommasi, D., Zinkkohleelemente bei der Elektrolyse 481 — Waas, E., Einwirk. v. Dichloräther auf Benzol 486. — Will, W., Thiurethane 485. — Will, W., u. O. Bielschowski, Einwirk. v. Jodalkylen auf Ditolylthioharnstoff 491. — Zabudsky, G. Kohlehydrat 482.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 32. **Chemisches Central-Blatt.** 9. August 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

R. Meldola, *Zur Geschichte der aromatischen Derivate des Methans.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 187—201; C.-Bl. 1882. 301.)

P. Cazeneuve, Über ein *Isomeres des Dichlorcamphers.* In einer früheren Mitteilung (S. 302) hat Vf. die Darstellung eines Dichlorcamphers, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, beschrieben. Derselbe wurde durch Einwirkung von trocknem Chlor auf eine Lösung von Campher in absolutem Alkohol erhalten. Das zähe Produkt wurde durch Wasser zersetzt, welches die Salzsäure und das Chloral auflöste. Man löste dann die Krystallmasse in ihrem gleichen Volumen 93 prozentigem Alkohol und kühlte die Lösung in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz ab, woraus man den Dichlorcampher in Form einer schaumigen Masse erhielt. Das auf dem Filter gesammelte Produkt gab nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisieren aus warmem Alkohol schöne, orthorhombische Prismen. Der Vf. hat sich mit der Analyse der Mutterlauge beschäftigt, welche eine isomere Modifikation des Dichlorcamphers enthält. Läſst man dieselbe freiwillig verdunsten, so scheidet sie sich bald in zwei Flüssigkeiten, von denen die eine dichtere eine campherartige, durch Alkohol verflüssigte Substanz enthält. Setzt man diese einer strengen Kälte aus, so tritt zwar eine Krystallisation ein, aber es ist schwer, die Krystalle wegen ihrer groſsen Löslichkeit in Alkohol abzuscheiden. Man kann deshalb in folgender Weise verfahren. Die alkoholische Mutterlauge wird mit Wasser geschüttelt, wobei sich eine butterartige, weiche, angenehm riechende Masse bildet. Das Produkt sammelt man auf einem Gipsfilter, wodurch nach 12 Stunden das Wasser und ein eigentümliches aromatisches Öl ablaufen. Das Produkt wird dann mit 40 prozentigem Alkohol gewaschen und in der kleinst möglichen Menge absolutem Alkohol gelöst. Durch Abkühlen in einer Kältemischung erhält man nun die Masse krystallisiert. Die Analyse des Produktes ergab die Formel: $C_{10}H_{14}Cl_2O$. Dieser isomere Dichlorcampher ist in kaltem Alkohol weit leichter löslich als der früher beschriebene und läſst sich daraus schwer in Form von Krystallen abscheiden. Die Krystalle sind klein und erscheinen unter dem Mikroskop als feine Verästelung, während der andere Dichlorcampher groſse, ziemlich harte Prismen bildet. Der isomere Dichlorcampher ist wie der andere, welchen Vf. vorläufig den normalen nennen will, sehr leicht löslich in Äther und Chloroform und verflüssigt sich in dem Dampf beider; ebenso auch in Berührung mit Chloralhydrat, was mit dem normalen Produkt nicht geschieht. Bei 70° beginnt er zu erweichen und schmilzt bei 77° (der normale bei 96°). Der isomere Körper scheint weniger beständig zu sein als der normale. Er entwickelt langsam saure Dämpfe, selbst bei Abschluſs von Licht. Sein Reduktionsvermögen ist $[\alpha]_J = +57{,}4$ in Alkohol und $[\alpha]_J = +60{,}6$ in Chloroform. Der normale Dichlorcampher besitzt in beiden Flüssigkeiten das Reduktionsvermögen $+57{,}3°$. Was die relativen Mengen der beiden Produkte betrifft, so waren dieselben bei Anwendung von 760 g Campher (gelöst in 230 g Alkohol) und unter Einleiten von soviel Chlor bei 80—90° als aus 2,6 g Kochsalz entsteht, nahezu gleich. Weitere Versuche zeigten, daſs der normale Dichlorcampher in die isomere Verbindung infolge der längeren Einwirkung von Chlor auf die chlorhaltige Lösung

übergeht. In der That ist es leicht, auf diese Weise das erste Produkt ganz und gar in das zweite umzuwandeln. (C. r. **94**. 1360—62. [15.*] Mai.)

P. Cazeneuve, Über einen *neuen Monochlorcampher*. Wenn man einen Strom trockenes Chlorgas über Campher in absolut alkoholischer Lösung leitet und die Chlormenge richtig abmifst, so erhält man einen Monochlorcampher, welcher der Bildung des Dichlorcamphers vorhergeht. Der Vf. nahm 760 g Campher und 230 g absoluten Alkohol und soviel Chlor, als sich aus 1200 g Kochsalz entwickelt. Die Temperatur betrug 60°. Beim Abkühlen auf 15 oder 20° erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Die Analyse ergab die Formel: $C_{10}H_{15}ClO$. Dieser Monochlorcampher besitzt einen campherartigen Geruch, bitteren und aromatischen Geschmack, ist leichter löslich in Wasser als der Dichlorcampher, löslich in Alkohol, besonders leicht in heifsem, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Sein Drehungsvermögen ist gröfser als das des Dichlorcamphers, nämlich $[\alpha]_J = +90°$. Bei 75° erweicht er und schmilzt bei 83—84°, erstarrt dann wieder bei 83° und bleibt bis unter 80° weich. Er siedet bei 244° und destilliert fast ohne Zersetzung zwischen 244—247°. Durch eine alkoholische Lösung von Silbernitrat wird er nicht zersetzt; ebenso wenig wird er durch alkoholisches Kali verändert. Vf. zeigt die Verschiedenheit dieser Verbindung von der von Wheeler erhaltenen. (C. r. **94**. 1530—32. [5.*] Juni.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer**, Über *zwei isomere Dibromcampher aus Monobromcampher*. Über den aus Monobromcampher bei weiterer Einwirkung von Brom entstehenden Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, finden sich in der Litteratur widersprechende Angaben. Diese lassen sich daraus erklären, dafs, wie die Vff. gefunden haben, bei dieser Reaktion je nach den Bedingungen zwei wesentlich verschiedene Bromderivate gebildet werden. Erhitzt man Monobromcampher mit 2 Br in zugeschmolzenen Röhren 6—8 Stunden lang auf 120°, so entsteht ein Produkt von der Zusammensetzung des Dibromcamphers, welches in prismatischen Nadeln krystallisiert, bei 61° schmilzt und in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Wendet man dagegen 3 Br an und erhitzt wie früher, so entsteht ein Produkt von gleicher Zusammensetzung, welches in derben, rechtwinkeligen Tafeln krystallisiert, bei 114—115° schmilzt und in Alkohol, selbst in kochendem, nur sehr schwer löslich ist. Die Vff. nennen das erstere α-Dibromcampher, das zweite β-Dibromcampher. Durch längere Behandlung mit einem Überschusse von Brom läfst sich jener in diesen überführen. Die Vff. beschreiben das Verhalten der beiden Verbindungen zu Reagenzien und geben darüber folgende tabellarische Zusammenstellung:

	α-Dibromcampher	β-Dibromcampher
Schmelzpunkt	61° C.	115° C.
Löslichkeitsverhältnisse	In Alkohol, Äther, Essigäther und Petroleumäther sehr leicht löslich	In Alkohol, Äther, Essigäther und Petroleumäther schwer löslich
Alkoholisches Kali	Monobromcampher, schliefsl. Campher	Terpentinölartig riechendes Öl, das zwischen 160 bis 230° C. destilliert
Nascierender Wasserstoff aus Natriumamalgam mit verdünntem Alkohol	Monobromcampher, schliefsl. Campher	Oxycampher, $C_{10}H_{16}O_2$, siedet bei 258—260° C.
Nascierender Wasserstoff aus Natriumamalgam u. durch Salzsäure gesättigtem Äther in ätherischer Lösung	Campher	Campher
Natrium und Kohlensäure	Campherkohlensäure, $C_{20}H_{32}O_6$; schmilzt bei 123—124° C.	Harzige Massen
Phosphorpentachlorid	keine Einwirkung	keine Einwirkung
Rauchende Salpetersäure	Stickstoff- und bromhalt. Öl	Dibrommononitrocampher, $C_{10}H_{13}Br_2NO_3$; Schmelzp. 126° C. (unkorr.)

(Monatsh. für Chem. **3**. 205—21. [16.*] März. Wien, Lieben's Labor.)

V. Ritter v. Zepharovich, Über die *Formen des Dibromcamphers.* Vf. hat die in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen beiden Modifikationen des Dibromcamphers krystallinisch erhalten. Beide krystallisieren rhombisch; bei (α) ist das Axenverhältnis a : b : c = 0,7952 : 1 : 0,5143 bei (β) = 0,9501 : 1 : 0,5206. Bezüglich der genaueren Angaben ist auf das Original zu verweisen. (Monatshefte für Chem. **3.** 231—36. 6. Mai. [16. März.])

Aug. Emmert und **Friedr. Reingruber**, Über die *zwischen dem Naphtalin und Acenaphten siedenden Steinkohlenteeröle.* 2. *Dimethylnaphtalin.* (Über Methylnaphtalin vergl. **81.** 361). Zur Einwirkung mehrfach methylsubstituierter Naphtaline wurden die durch wiederholte Behandlung mit wässeriger Säure und Alkalilaugen von Amiden und Phenolen, durch Ausfrieren von festen Kohlenwasserstoffen möglichst befreiten, zwischen 250 und 280° übergegangenen Öle verwendet und dieselben zunächst einer sehr häufig wiederholten Rektifikation unter getrennter Ansammlung der zwischen je 5° übergehenden Anteile verwendet. Dieselben schieden anfangs bei starkem Akühlen noch feste Substanz aus, von welcher sie jedesmal durch Absaugen getrennt wurden. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt, bis die durch neue Destillation gewonnenen Fraktionen auch bei —18° vollkommen flüssig blieben. Darauf wurden sie je zweimal über Natrium durchdestilliert und darauf einer zwölfmaligen fraktionierten Destillation von Grad zu Grad unterworfen. Namentlich im Anfange trat die erwähnte stetige Vergrößerung der zwischen 264 und 266° übergehenden Anteile auf. Nach dem zehnten Male jedoch blieben die relativen Mengen der einzelnen Fraktionen ziemlich stationär, so daſs nach der zwölften Rektifikation zu Elementaranalysen geschritten wurde. Dieselben ergaben jedoch an Kohlenstoff und Wasserstoff konstant etwas weniger als 99 p. c., so daſs jedenfalls auſser Kohlenwasserstoffen noch andere, wahrscheinlich sauerstoffhaltige Verbindungen zugegen waren, deren Entfernung genau wie bei der Reinigung des Methylnaphtalins durch Erhitzen mit Natrium in zugeschmolzenen Glasröhren und darauf folgende Destillation gelang. Da übrigens jede der zuletzt erhaltenen Fraktionen bei neuer Rektifikation nicht ganz konstanten Siedepunkt besaſs, sondern regelmäſsig bei etwas oberhalb 250° zu sieden begann und erst bei gegen 270° vollkommen übergegangen war, so wurden die Elementaranalysen mit mehreren derselben vorgenommen. Diese ergaben folgende Werte:

	Berechn. für	Gefunden						
	$C_{10}H_6(CH_3)_2$	252-254°	260-262°		264-266°			267-269°
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{12}	92,31	92,51	92,02	91,95	92,10	92,08	92,39	92,39
H_{12}	7,69	7,51	7,96	8,02	7,68	7,44	7,54	7,37
	100,000	100,02	99,98	99,97	99,78	99,52	99,93	99,76.

Es scheinen demnach in den untersuchten Ölen mehrere isomere Dimethylnaphtaline vorhanden zu sein. Die Dampfdichten der Fraktion 264—266° wurden gleich 5,70 und 5,47 gefunden (ber. für $C_{12}H_{12}$, 5,39). Zur besseren Charakterisierung wurde unter Benutzung derselben Fraktion ein orangefarbenes Pikrat, ein Tribromsubstitutionsprodukt und eine Sulfonsäure dargestellt. (Lieb. Ann. **211.** 365—71. Mitte Febr.)

Fr. Graef, *Beiträge zur Kenntnis der Naphtalinreihe.* II. Mitt. (Ber. Chem. Ges. **15.** 1125—27. 22. [6.] Mai. Freiburg i. B.)

R. E. Smith, *Einwirkung von Phosgengas auf Diäthylnaphtylamin.* (Journ. Chem. Soc. **41.** 185—87; C.-Bl. 1882. 363.)

R. E. Smith, *Darstellung von Diäthylnaphtylamin.* (Journ. Chem. Soc. **41.** 180 bis 182; C.-Bl. 1882. 391.)

R. E. Smith, Über die *Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin.* (Journ. Chem. Soc. **41.** 182—85; C.-Bl. 1882. 391.)

C. Liebermann, Die *Reduktionsversuche in der Anthrachinonreihe.* In dieser Abhandlung faſst Vf. eine Reihe von Arbeiten zusammen, welche er in den Jahren 1876 bis 1882 ausgeführt und in einzelnen Mitteilungen bereits in den Berichten der Deutsch. Chem. Gesellsch. veröffentlicht hat. Die Arbeit umfaſst folgende Abschnitte: I. Theil. Reduktion des Anthrachinons und seiner Derivate. 1. Reduktion des Anthrachinons; 2. Reduktion des Chinizarins; 3. Reduktion des Oxyanthrachinons; 4. das Chrysarabin, ein natürlich vorkommendes Reduktionsprodukt der Chrysophansäure; 5. die Reduktion der Anthrachinonsulphosäure, des Anthrols und des Anthramins. — II. Teil. Die alkylierten Reduktionsstufen des Anthrachinons. 1. Die Alkyloxanthranole und deren Derivate; 2. Alkylhydroanthranole und Alkylanthracene. (Lieb. Ann. **212.** 1—121. Ende April. Berlin.)

F. R. Japp und **F. W. Streatfield**, *Einwirkung von Aceton auf Phenanthrenchinon*

für sich und bei Gegenwart von Ammoniak. (Journ. Chem. Soc. **41**. 270—77; C.-Bl. 1882. 391.)

Vincello Cervello, *Das wirksame Prinzip von Adonis vernalis.* Die alkoholische Macerationsflüssigkeit der zerkleinerten Pflanze wird mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat eingedickt und durch Zusatz von Tannin und einigen Tropfen Ammoniak das Adonidin gebunden. Das durch Waschen mit Wasser gereinigte gerbsaure Adonidin wird durch Zinkoxyd und Alkohol zerlegt und so das unreine Adonidin gewonnen. Letzteres wird dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ätheralkohol rein erhalten. Es stellt ein farb- und geruchloses, äußerst bitter schmeckendes Präparat dar, welches sich gut in Alkohol, wenig in Äther und Wasser löst. Die physiologische Wirkung ist in viel kleinerer Dosis analog jener der Digitalisalkaloide. Von Organfunktionen werden besonders alteriert die des Herzens und der quergestreiften Muskulatur. Man sieht bei Fröschen nach Einbringen von 0,15 mg Adonidin in die Lymphsäcke Verminderung und Arhythmie der Herzpulsationen und schließlich Herzstillstand eintreten. Die quergestreifte Muskulatur verliert, wie Vf. mittels des von Rosenthal für diesen Zweck angegebenen Apparates gleichfalls an Fröschen konstatierte, etwa die Hälfte von Arbeitsfähigkeit. Der Blutdruck steigt bei Kaninchen und Hunden unter der Einwirkung in analoger Weise wie bei den Digitalisglykosiden an. Vf. glaubt, daß die Adonis vernalis und das Adonidin eine ausgedehnte Anwendung in der Therapie verdient, um so mehr, da es kumulative Wirkung der Digitalis nicht habe. (D. Med. Ztg.; Arch. Pharm. [3.] **20**. 462. Juni.)

P. Latschinoff, Über *Isocholansäure.* Die Säure krystallisiert in Nädelchen vom Schmelzp. 239°. Optische Drehung $[\alpha]_D = +73°$. Unter Einwirkung von Salpetersäure liefert sie eine von der Cholecamphersäure verschiedene Säure. (Z. rusk. chim. obsc. **14**. I. 110. [4.* Febr.)

E. Grimaux, *Einwirkung von Brom auf organische Basen.* Vf. erhielt aus *Anilin* Additionsprodukte, welche die Formel $C_6H_7NBr_2$ und $C_6H_6BrNBr_2$ zu haben scheinen. Es sind orangerote, schön krystallisierte Körper. Pyridin giebt analoge Verbindungen. Mit Cinchonin erhielt Vf. ein Additionsprodukt, welches sich beim Kochen mit Wasser in ein Dibromhydrat des Dibromcinchonins umsetzte. (Bull. Par. **37**. 433. [14. April.] Paris, Soc. Chim.)

E. v. Gerichten, Zur Kenntnis des *Cotarnins.* (Lieb. Ann. **214**. 165—202.)

Resci, *Apoatropin.* Ein neues Alkaloid (*Apoatropin*) wird nach Resci aus dem Atropin gebildet, indem man dasselbe mit Salpetersäure so vorsichtig erhitzt, daß sich keine salpetrigen Dämpfe entwickeln, die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt. Es unterscheidet sich vom Atropin nur durch ein Minus von H_2O. Daher der Name. Es bildet farb- und geruchlose Prismen, schmilzt bei 60 bis 62°, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Amylalkohol. Es giebt krystallisierbare Salze und unterscheidet sich dadurch vom Atropin, daß es mit Ammoniak sich sofort violett, dann braunrot färbt. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird es in Tropin, Atropa- und Isatropasäure zerlegt. Auf die Pupille zeigt es keine Wirkung. Bei subkutaner Injektion verlangsamt es den Herzschlag, in mäßigen Dosen innerlich genommen, bewirkt es charakteristische Konvulsionen, aber die Symptome sind bald vorübergehend. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 374—75. Ende Mai.)

Eykmann, *Alkaloide der Macleya cordata R. Br.* Diese japanische Papaveracée enthält zwei Alkaloide, wovon das eine, Sanguinarin (Chelerythrin) aus Sanguinaria Canadensis, das andere aber mit dem von Hesse dargestellten Opiumalkaloid, dem *Protopin*, übereinzustimmen scheint. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 374. Ende Mai.)

Vulpius, *Eigentümliches Verhalten des salzsauren Chinins.* Daran gewöhnt, beim Bezug von Chemikalien vor der eigentlichen Prüfung die sogen. Identitätsreaktionen anzustellen, wollte Vf. sich jüngst mit Hilfe von Silbernitrat überzeugen, daß frisch angekommenes Chininsalz auch das gewollte Hydrochlorat sei. Dabei schien es, als ob eine gewisse Verzögerung in der Bildung des Chlorsilbers stattfinde, und es wurde deshalb die Reaktion noch einigemal wiederholt, um über die Richtigkeit der ersten flüchtigen Beobachtung Sicherheit zu gewinnen. In der That stellte es sich dabei heraus, daß beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Chinin und Silbernitrat unter gewissen Umständen kein Niederschlag entsteht.

In erster Reihe ist auf gehörige Verdünnung der beiden Lösungen zu achten, damit nicht so leicht an irgend einer Stelle der Flüssigkeit sich ein Überschuß von Silbernitrat befindet, denn sobald einmal hierdurch eine Chlorsilberfällung veranlaßt worden ist, läßt sich dieselbe durch nachherige Einwirkung von überschüssigem Chininsalze kaum wieder in Lösung bringen. Man wird also zu der in wirbelnder Bewegung gehaltenen Lösung des Chininsalzes die Silbernitratlösung tropfenweise hinzufügen müssen. Würde man zu der ruhig stehenden Chininsolution einen einzigen Tropfen Silbernitratlösung etwa an der Wand des schief gehaltenen Glases hinabfließen lassen, so umgiebt sich derselbe auf

seinem Wege durch die Chininlösung alsbald mit einer dicken Wolke von Chlorsilber, welche man durch nachheriges Umschütteln wohl zur Verteilung in der Flüssigkeit, aber nicht mehr zur klaren Lösung bringen kann. Dagegen kann man unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaſsregeln zu 50 g einer einprozentigen Lösung von salzsaurem Chinin allmählich über 10 g einer gleich starken Silbernitratlösung hinzufügen, bis eine ausgesprochene Chlorsilberfällung eintritt. Es hat hiernach den Anschein, als ob das Chlorsilber im Stande sei, wenigstens im Entstehungsaugenblicke mit Chininhydrochlorat eine in viel Wasser lösliche Doppelverbindung nach Art der bekannten Doppelverbindungen des Platinchlorides einzugehen. Andererseits scheint jedoch diese Eigentümlichkeit, wenn auch vielleicht nicht gerade auf das salzsaure Chinin allein, so doch immerhin auf bestimmte Alkaloide beschränkt zu sein, wenigstens ist das Verhalten des Morphiumhydrochlorates gegen salpetersaures Silber vollständig von dem eben beschriebenen verschieden, denn schon der erste Tropfen einer Silbersolution bringt in seiner Lösung einen dicken Niederschlag von Chlorsilber hervor. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 361—62. Ende Mai.)

A. Ladenburg, *Zerlegung des Tropins*. IV. Mitt. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1140—42. 22. [12.] Mai.)

Bleunard, *Untersuchung über die Eiweiſskörper*. (Ann. Chem. Phys. [5.] **26**. 1 bis 85; C.-Bl. 1880. 36. 297. 450; 1881. 247.)

A. Béchamp, Berichte über eine *Abhandlung über die Eiweiſskörper*; erstattet im Namen einer von der französischen Akademie ernannten Kommission. Die Untersuchungen beziehen sich auf die Eiweiſskörper und die leimgebenden Substanzen: Hühnereiweiſs, Serum, vegetabilisches Eiweiſs, Caseïn, Blutfibrin, Muskelfibrin. Aus dem Bericht ist folgendes hervorzuheben. Das Hühnereiweiſs besteht zum mindesten aus drei Substanzen; eine durch Bleisubacetat, die zweite durch ammoniakalisches Bleisubacetat fällbar und eine dritte, welche durch Wärme nicht koaguliert wird, in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich ist. Die beiden ersten Substanzen besitzen die allgemeinen Eigenschaften der Eiweiſskörper, die dritte gehört zu den Fermenten und vermag Stärke zu verflüssigen. Das Rotationsvermögen der drei Substanzen ist 34, resp. 52 und 78° nach links. Die fermentartige Substanz erklärt einige Erscheinungen beim Ausbrüten der Eier. Das Auffinden derselben im Hühnereiweiſs hat den Vf. veranlaſst, auch in anderen Eiweiſskörpern darnach zu suchen, wobei sich das allgemeine Resultat ergeben hat, daſs sich dieselben alle ohne Ausnahme in zwei oder drei verschiedene Bestandteile spalten lassen, welche den Charakter der Eiweiſskörper tragen, und auſserdem noch in ein wohlcharakterisiertes Ferment. In bezug auf die Funktion des letzteren stellt Vf. Vergleiche mit dem Wasserstoffsuperoxyd an. Dasselbe wird bekanntlich durch gewisse Körper, z. B. durch fein verteiltes Silber zersetzt und ebenso auch durch Blutfibrin, eine Wirkung, welche der der Bierhefe auf Zucker analog ist. Von letzterer weiſs man, daſs ihre Wirkung auf einem vitalen Vorgang beruht; ob dies beim Fibrin auch der Fall ist, läſst sich nicht sagen, man weiſs nur soviel, daſs es, während es dem Anschein nach das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und in freien Sauerstoff zersetzt, weder etwas aufnimmt, noch abgiebt. Vielleicht aber könnte es bei der Atmung eine ähnliche Rolle spielen wie dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber. Wenn man das Fibrin mit verdünnter Salzsäure behandelt, so bläht es sich auf und löst sich zum gröſsten Teil auf, allein es bleibt, wie schon Bouchardat gezeigt hat, immer ein unlöslicher Rückstand. Nach des Vf. Untersuchung ist es dieser Rückstand, welcher die zersetzende Wirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd übt, nicht aber der in Salzsäure lösliche Teil. Der Rückstand ist seinerseits ebenfalls ein Eiweiſskörper, da er die charakteristischen Eigenschaften derselben besitzt. Wird er in Wasser zum Sieden erhitzt, so verliert er seine zersetzende Wirkung; behält sie aber unverändert bei, wenn man ihn im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur trocknet, ebenso bei der Behandlung mit Alkohol und Äther, wodurch ihm nur etwas Fett entzogen wird. Wenn man diese eigentümliche Substanz richtig präpariert, so wirkt sie auf Wasserstoffsuperoxyd mit gleicher Energie ein wie gewisse Metalloxyde.

Während der Vf. mit dieser umfassenden Untersuchung beschäftigt war, erschienen die Arbeiten von Schützenberger über die Spaltung der Eiweiſskörper durch alkalische Basen, welche später Bleunard unter der Leitung des genannten Chemikers noch fortgesetzt hat (**80**. 36. 297. 450 u. **81**. 247). Bekanntlich spaltet sich auch der Harnstoff unter dem Einfluſs eines Alkalis in wässeriger Lösung und unter Mitwirkung der Wärme in Kohlensäure und Ammoniak, wobei er die Elemente des Wassers aufnimmt, und unter gleichen Umständen geht das Oxamid in Oxalsäure und Ammoniak über. Die Eiweiſskörper sind bereits seit langer Zeit mit dieser Art von Körpern verglichen worden, welche, um ihren Stickstoff in Form von Ammoniak abzugeben, Wasserstoff aus dem Wasser entlehnen müssen. Das allgemeine Resultat der Untersuchung von Schützenberger und der von Bleunard war die Spaltung der Eiweiſskörper einerseits in mehr oder weniger komplexe Säuren, welche mit dem Baryt verbunden bleiben, und andererseits in Ammoniak

und komplexe Basen, welche durch Hydrogenation der stickstoffhaltigen Verbindungen entstehen. Allein diese Einwirkung der Alkalien zum Zwecke der Erforschung der Konstitution der Eiweißkörper stößt auf zwei Schwierigkeiten. Die erste liegt in der Form, in welcher der Stickstoff darin enthalten ist. Kommt er als Amid vor, so wird er durch eine einzige Reaktion in Ammoniak verwandelt; wenn aber ein Teil desselben als Imid darin enthalten ist, so entstehen vor der Umwandlung in Ammoniak zuerst intermediäre Amide; es müssen sich also durch eine erste Reaktion Amidosäuren und Amidobasen bilden, während durch eine zweite oder wenigstens durch die Endreaktion nicht stickstoffhaltige Säuren und reines Ammoniak entstehen. Diese Vorgänge werden noch dadurch verwickelter, daß die Eiweißkörper nicht aus einer einzigen Substanz bestehen, sondern Gemenge sind. Nach dem Vf. werden von 10 Teilen Hühnereiweiß 5 Teile durch Bleisubacetat, 4 Teile nur durch ammoniakalisches Bleisubacetat gefällt, und 1 Teil besitzt nicht mehr die Eigenschaften der Eiweißkörper, sondern bildet ein Ferment. Wenn man hiernach mit koaguliertem Eiweiß arbeitet, so kann man keine einfachen Resultate erwarten.

Schon seit langer Zeit pflegt man den Harnstoff als Zersetzungsprodukt der Eiweißkörper, welche die Bestandteile des Blutes und der Gewebe bilden, zu betrachten, sei es, daß er das letzte Verbrennungsprodukt derselben repräsentiert, sei es, daß er durch successive Spaltungen unter dem Einfluß von übermangansaurem Kali entsteht, oder endlich, daß beide Prozesse zu gleicher Zeit an seiner Bildung Anteil haben. Nachdem Béchamp vor mehreren Jahren gezeigt hatte, daß durch Oxydation von Albumin mittels übermangansaurem Kali Harnstoff entsteht, hat er diese Frage bei seiner Untersuchung von neuem in Angriff genommen und nachgewiesen, daß alle Eiweißkörper sich in der gleichen Weise verhalten. Er macht genauere Angaben über den Gang, welchem er bei dieser Untersuchung gefolgt ist, und bespricht auch die verschiedenen Umstände, welche einen negativen Erfolg herbeizuführen geeignet sind, und durch die es sich ohne Zweifel erklärt, weshalb andere Chemiker nicht zu denselben Resultaten gekommen sind. (C. r. **94**. 1276—81. [8.*] Mai.)

Georg Buchner, *Versuche über das Verhalten des Eisenchlorides zum Albumin.* (Arch. Pharm. [3.] **20**. 417—25. Ende Juni. München.)

E. Meissl, Über die *Veränderungen des Milchcaseïns.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1259 bis 1264. 12. Juni. [19. Mai.] Wien.)

Ad. Renard, Über die *Destillationsprodukte des Kolophoniums.* In seiner letzten Mitteilung hat Vf. unter diesen Produkten Buttersäure und Valeriansäure angegeben. Man kann dieselben erhalten, wenn man die Fraktionen des rohen Öles, welche unterhalb 250° sieden, mit Natronlauge behandelt und dann mit Salzsäure übersättigt, wodurch sich eine Schicht des schwarzbraunen Öles abscheidet, die man destilliert und alles, was unter 200° übergeht, auffängt. Der Rückstand besteht dann aus einer harzigen Masse, welche beim Abkühlen zum Teil erstarrt. Das Destillat wird mit viel Wasser gemischt, mit Kreide gesättigt, filtriert, eingedampft und durch Salzsäure zersetzt, wodurch die Säuren abgeschieden werden, die man dann durch Fraktionieren trennt. Man erhielt auf diese Weise eine gewisse Menge Buttersäure vom Siedepunkt 152—155°, welche, wie Kolbe gezeigt hat, Isobuttersäure ist, und außerdem eine ansehnliche Menge Valeriansäure. Die Ausbeute an beiden Säuren beträgt ungefähr 2—3 p. c. des Öles.

Die *Valeriansäure*, welche nach dieser Methode erhalten wurde, und die den Gegenstand dieser Mitteilung bildet, siedet bei 173—175°, das spez. Gew. ist 0,941 bei 16°. Sie zeigt große Analogie mit der gewöhnlichen Valeriansäure, unterscheidet sich aber von derselben bestimmt durch ihr Zinksalz. Ihr Methyläther siedet bei 114—116° (H = 762), spez. Gew. 0,8908 bei 16°. Der Äthyläther hat den Siedep. 131—133° (H = 762), spez. Gew. 0,8743 bei 16°. Der Amyläther siedet bei 182—184° (H = 762), spez. Gew. 0,8633 bei 18°. Das Silbersalz ist krystallinisch pulverig, wasserfrei, in siedendem Wasser löslich, im Lichte veränderlich. Calciumsalz, $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$, ist sehr löslich in Wasser, krystallisiert bei langsamem Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure in langen, an der Luft verwitternden Nadeln, verliert in trockener Luft sein ganzes Krystallwasser. Bariumsalz, $(C_5H_9O_2)_2Ba + H_2O$, sehr löslich in Wasser, scheidet sich aus der Lösung beim langsamen Abdampfen derselben über Schwefelsäure in schönen, glänzenden Krystallen ab, verliert einen Teil seines Wassers an trockener Luft und den Rest bei 100°. Bleisalz, $(C_5H_9O_2)Pb$, setzt sich beim langsamen Abdampfen seiner Lösung in krystallinischen, unter 100° schmelzenden Btättern ab. Zinksalz, erhalten durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Valeriansäure mit Zinkcarbonat, ist in der Kälte leichter löslich als in der Wärme; die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erwärmen einen Teil des Salzes als weiße Flocken ab, die sich beim Abkühlen wieder lösen und sich auch von der Flüssigkeit trennen lassen, wenn man die heiße Lösung rasch filtriert. Wird die Lösung über Schwefelsäure langsam abgedampft, so erhält man nach etwa zwei Monaten warzenförmige Krystalle von valeriansaurem Zink, welches in seiner Zusammensetzung dem durch Er-

wärmen abgeschiedenen Salze gleicht. Das Salz enthält immer 3 Mol. Wasser, welche es an trockener Luft verliert. Lange Zeit auf 100° erhitzt, wird es weich und verändert sich etwas, indem es Valeriansäure verliert. (C. r. **94**. 1652—53. [19.*] Juni.)

E. Jahns, Über die *krystallisierbaren gelben Farbstoffe der Galangawurzel*. Kämpferid, $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$. Davon wurden dargestellt:

das Pb-Salz, $C_{16}H_{10}O_6Pb$ und $C_{16}H_{10}O_6Pb + PbO$;
das Bariumsalz, $C_{16}H_{12}O_6, Ba(OH)_2$;
das Calciumsalz, $C_{16}H_{12}O_6, Ca(OH)_2$ u. $(C_{16}H_{12}O_6)_2Ca(OH)_2$;

ferner:

die Diacetylverbindung $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$;
die Dibenzoylverbindung $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$;
die Dibromverbindung, $C_{16}H_{10}Br_2O_6$.

Galangin, $C_{15}H_{10}O_5$,

dessen Bleiverbindung $C_{15}H_8O_5Pb$;
Triacetylverbindung, $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$;
Dibromverbindung, $C_{15}H_8Br_2O_5$.

Alpinin, $C_{17}H_{12}O_6$ (?).

Alle diese Verbindungen sind Farbstoffe, welche viel Ähnlichkeit mit manchen anderen, natürlich vorkommenden oder aus Glykosiden darstellbaren gelben Farbstoffen, von denen namentlich das Quercetin, Rhamnetin, Morin und Gentisin hervorzuheben sind, haben. Dagegen scheinen die Curcumafarbstoffe, obwohl einer der Alpinia systematisch nahe stehenden Pflanze entstammend, nicht hierher zu gehören, sondern sich den Anthracenabkömmlingen (wie Chrysophansäure, Emodin, Frangulinsäure) anzuschliefsen. Aufser den genannten Verbindungen wurde noch ein schwer löslicher Körper beobachtet, der aus Alkohol in gelblichen vierseitigen Blättchen krystallisiert erhalten werden kann.

Über die mutmafsliche Konstitution der Galangafarbstoffe und die Beziehungen, in denen sie zu einander stehen, läfst sich aus den bis jetzt angestellten Versuchen, streng genommen, noch nicht viel schliefsen. Doch haben sich hierbei einige bemerkenswerte Thatsachen ergeben, an welche sich weitere Folgerungen knüpfen lassen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Kämpferid, $C_{16}H_{12}O_6$, Anissäure, während das Galangin, $C_{15}H_{10}O_5$, Benzoesäure giebt, daneben entsteht in beiden Fällen Oxalsäure. Vergleicht man die empirischen Formeln der beiden Körper miteinander, so ergiebt sich eben dieselbe Zusammensetzungsdifferenz, welche die Anissäure und Benzoesäure aufweisen; das Kämpferid enthält demnach eine Methoxylgruppe (OCH_3) an Stelle eines Wasserstoffatomes im Galangin. Ferner hat die Untersuchung ergeben, dafs im Kämpferid zwei, im Galangin drei Hydroxylgruppen enthalten sind, welche den Charakter von Phenolhydroxylen tragen, und dafs auch beim Schmelzen mit Ätzkali phenolartige Körper, deren nähere Charakterisierung allerdings noch aussteht, gebildet werden. Neben den Gruppen C_6H_5, C, resp. $C_6H_4, OCH_3 C$, aus denen die genannten aromatischen Säuren entstehen, enthalten die beiden Körper daher wahrscheinlich zugleich Phenolreste, welche in irgend einer Weise mit jenen verknüpft sind. Die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen im Galangin macht für dieses wenigstens eine esterartige Bindung, wie sie bei einer Anzahl ähnlicher Naturprodukte nachgewiesen ist, wenig wahrscheinlich und läfst eher eine ketonartige Bindung als möglich erscheinen. Wenn diese Auffassung richtig ist, würde das Galangin zu den von mehrwertigen Phenolen sich ableitenden Oxyketonen gehören, und seine Zusammensetzung könnte vielleicht der Formel $C_6H_5, CH <^{CO}_{CO}> C_6H(OH)_3$ entsprechen. Zu diesen Verbindungen gehört nach den Untersuchungen von Hlasiwetz auch das ähnliche Gentisin; als weitere Beispiele derart konstituierter Ketone sind die von Döbner durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Resorcin und Hydrochinon erhaltenen Körper zu nennen. Die Konstitution des Kämpferids, in dem nur zwei Hydroxylgruppen nachgewiesen wurden, kann möglicherweise durch die Formel:

$$C_6H_4, OCH_3, CH <^{CO \searrow}_{CO} C_6H_2 {}^{OH}_{OH} \quad \underline{\text{CO} \qquad\qquad} O$$

ausgedrückt werden, aus der die nahe Beziehung dieses Körpers zum Galangin hervorgehen würde. (Arch. Pharm. [3.] **20**. Ende März. 161—80. Göttingen.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

B. E. Ditzell, *Entbindung von freiem Stickstoff bei der Fäulnis.* Vf. hat zur Entscheidung der Frage, ob bei der Fäulnis ein Teil des Stickstoffes in freiem Zustande ausgeschieden wird, vier Versuche ausgeführt, indem er gröfsere Mengen mit Blut und Kuhharn mischte und etwa ein Jahr lang der Fäulnis überliefs. Beim ersten Versuche erhielten die Substanzen keinen weiteren Zusatz; beim zweiten wurde Gips, beim dritten Erdboden und beim vierten kohlensaurer Kalk zugesetzt. Die Apparate (grofse, bis 12 l umfassende Flaschen) waren so eingerichtet, dafs man reine, von jedem etwaigen Ammoniakgehalte befreite Luft hindurch leiten konnte, so dafs dieselbe hinter den Apparaten einen mit titrierter Schwefelsäure gefüllten Stickstoffapparat passieren mufste. In diesem wurde das während der Fäulnis gebildete Ammoniak aufgefangen. Es wurde nun sowohl bei Beginn, als auch bei Beendigung des Versuches der in der Versuchssubstanz enthaltene Gesamtstickstoff und das darin enthaltene Ammoniak, sowie auch das während des Versuches entwichene Ammoniak bestimmt. Hieraus ergab sich folgendes:

Versuchssubstanz	Versuchsdauer	Stickstoff als Ammoniak abgeschieden	Stickstoff im freien Zustande abgeschieden
Blut und Kuhharn	11 Monate 18 Tage	11,22 p. c.	5,04 p. c.
Blut, Kuhharn und Gips	11 „ 20 „	9,85 „	17,07 „
Blut, Boden und Gips	11 „ 20 „	18,2 „	9,90 „
Blut, Kuhharn und Calciumcarbonat	11 „ 20 „	4,43 „	8,97 „

Dafs aufser dem Ammoniak keine flüchtige stickstoffhaltige Substanz mit der durch die Versuchsgefäfse geleiteten Luft entwichen war, wurde durch direkte Versuche nachgewiesen. (Ztschr. d. landw. Vereins in Baiern 1882. Märzheft; Ber. Chem. Ges. **15.** 551 bis 555. 27. März. [10. Febr.] Augsburg.)

A. Gautier und **A. Étard**, Über den *Mechanismus der Fäulnis der Eiweifskörper.* In der Hoffnung, aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Ptomaine einen Rückschlufs auf die Konstitution der Eiweifskörper ziehen zu können, haben die Vff. eine Untersuchung begonnen, bei welcher sie mehrere 100 kg Substanz in Arbeit nahmen. Es diente ihnen hierzu Ochsenfleisch, Pferdefleisch und Fischfleisch, welche in ausgepichten Tonnen oder in grofsen Glasgefäfsen während der Sonnenhitze 1881 der Fäulnis überlassen wurden. Die Versuche waren so arrangiert worden, dafs man ohne Schwierigkeiten und ohne Belästigung beobachten konnte, was innerhalb der Apparate vorging, Proben für die mikroskopische Untersuchung nehmen und die sich entwickelnden Gase sammeln konnte u. s. w. Bei Beginn der Versuche war das Ochsenfleisch und Pferdefleisch sauer und geruchlos. Nach einigen Tagen entwickelte sich selbst unter Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln, um den Zutritt von Vibrionen zu verhüten, ein saurer Geruch, während das Fleisch, ohne sich zu desaggregieren, eine klare, syrupartige Flüssigkeit ausschwitzte, welche wahrscheinlich den Beginn einer Verdauung durch ein darin enthaltenes Ferment anzeigte. Diese Flüssigkeit, einem dicken Serum vergleichbar, war fast farblos und enthielt im Liter 21—22 g durch Wärme koagulierbares Eiweifs und eine sehr geringe Menge Caseïn. In derselben entwickelte sich bald das Milchsäure- und Buttersäureferment unter dem Einflufs von Bakterien. Hierbei fand eine regelmäfsige Gasentwickelung statt. Die Zusammensetzung der Gase war:

am	7.	9.	11.	12.	13.	16.	21. Tage
CO_2	65	63	52	72	67	84	88,5 Volumprozente
N	35.	37.	48.	—	7,5	3,7	11,5
H					17,5	12,3	Spur.

Aufserdem entwickelte sich eine Spur von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, doch wurden niemals auch nur die geringsten Mengen von Kohlenwasserstoffen beobachtet. In den ersten Tagen entwickelt sich namentlich Kohlensäure und Wasserstoff, deren relative Mengen am 11. Tage, in einigen Fällen schon vom 6. Tage an nahezu gleich sind, gerade als wenn sich ein Kohlehydrat unter gleichzeitiger Bildung von Milchsäure und Buttersäure spaltete:

$$2C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3 + C_4H_8O_2 + \underbrace{2CO_2}_{4\ \text{Vol.}} + \underbrace{4H}_{4\ \text{Vol.}}$$

Diese Zersetzung geht der eigentlichen Fäulnis voraus. Die dabei entstehenden Säuren sind gewöhnliche (nicht Fleisch-) Milchsäure, normale Buttersäure und deren Homologe, sowie einige schwerlösliche und Silbernitrat reduzierende Säuren, welche amorphe Zinksalze geben. Mit dem vierten oder fünften Tag beginnt die Entwickelung von freiem Stickstoff, dessen Menge am 20. Tage bis 11,5 p. c. steigt, während die Wasserstoffentwickelung aufhört. Mit diesem Auftreten des Stickstoffs beginnt die eigentliche Fäulnis. Es erscheinen dann in der Flüssigkeit sehr kleine bewegliche und an ihren Enden stark lichtbrechende, gerade oder gebogene Stäbchen, welche mit punktförmigen Fermenten gemischt sind. Diese greifen das Eiweifsmolekül an seiner Harnstoffseite an unter Entwickelung von Kohlensäure und Ammoniak, wodurch die Lösung bald alkalisch wird. Das Proteïnmolekül wird zum Teil zerstört, wie aus der Entwickelung von Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff hervorgeht; allein die gröfsere Masse des Moleküls geht in Leucin und Leuceïn über, welche, wie bekannt, von einer kleinen Menge Phenol, Skatol, Indol und Carbylaminen und Ptomainen begleitet sind. Die Entwickelung von freiem Stickstoff wurde bei einem Versuche mit 1 kg Fleisch auf das genaueste nachgewiesen. Dasselbe war in einem mit völlig luftfreiem Wasser gefüllten Gefäfse befindlich. Die Zusammensetzung der Gase betrug:

	CO_2	H	N	
am 4. Tag	36,2	62,2	1,6	Volumprozente
am 6. Tag	45,7	47,8	6,5	„

Nach Verlauf einer gewissen Zeit hörte selbst im Sommer die Fäulnis und mit ihr die Gasentwickelung auf. Das Muskelfleisch behielt zum Teil seine Farbe und Form und schien in einen fäulnisunfähigen Zustand übergegangen zu sein, selbst wenn man es von allen gebildeten Produkten befreite und von neuem Luft und Wasser hinzutreten liefs. Es wurde oben bemerkt, dafs die erste Phase der Zersetzung, welche durch das Auftreten von Säuren charakterisiert ist, nicht mit dem Zerfallen des Eiweifsmoleküls zusammenhängt. Die Fäulnis von Fischfleisch gab hierfür einen neuen Beweis, indem dieselbe von Anfang an alkalische Produkte lieferte. 60 kg Makrelenfleisch wurden in einen grofsen Ballen gebracht, und sehr bald trat eine sehr lebhafte Gasentwickelung ein.

	CO_2	H	N	H_2S	PH_3
Am 3. Tag	95	5 (H + N)		Spur	—
„ 4. „	95	5 (H + N)		—	—
„ 5. „	96	4 (H + N)		—	—
„ 9. „	97	2	0,7	6	Spur
„ 16. „	99,5	Spur	Spur	—	—

Hier wurde also von Anfang an nur eine sehr unbedeutende Entwickelung von Wasserstoff wahrgenommen, ein Zeichen für die Bildung geringer Mengen von Buttersäure etc., welche bald durch das Ammoniak und das Methylamin gesättigt wurde. Auch hier hielt, wie beim Ochsenfleisch, die Gasentwickelung bald an, aber die molekulare Umwandlung des Muskelfleisches dauerte fort. Die Flüssigkeit, welche im Anfang 21 g Albumin im Liter enthielt, zeigte nach einigen Monaten keine Spur von Albumin oder von Caseïn. Die Masse des Moleküls verwandelte sich in Alkohol und lösliche Extraktivstoffe, welche nach Aussehen und Geruch denen des Fleischextraktes sehr ähnlich waren, und welche nach Einwirkung von Wärme und Konzentration im Vakuum zum grofsen Teil krystallisieren und aus Leucin, Leuceïn, Ammoniaksalzen und Fäulnisalkaloiden bestehen, die der Gegenstand einer nächsten Mitteilung werden sollen. C. r. **94**. 1357—60. [15.*] Mai.)

A. Gautier und **A. Étard**, Über den *Mechanismus der Fäulnis und über die dabei auftretenden Alkaloide*. In einer früheren Mitteilung (S. 313) haben die Vff. gezeigt, dafs, sobald die Fäulnis der Eiweifskörper bestimmt eintritt, die Reaktion alkalisch wird, der Wasserstoff verschwindet, und eine anfangs rasche, später langsame Entwickelung von Kohlensäure eintritt, wobei nur Spuren von Schwefelwasserstoff auftreten, zu gleicher Zeit wurde in den ammoniakalischen Flüssigkeiten die Gegenwart von Säuren der Fettreihe, Milchsäure, etwas Oxalsäure, Tyrosin, Phenol, Skatol, Indol, Guanidin, Xanthin und organische Alkaloide konstatiert. Alle diese Produkte, über deren Auftreten schon von früheren Autoren berichtet worden ist, waren im Anfang von Glykoproteïnen und einer löslichen Proteïnsubstanz begleitet, welche nur langsam verschwanden. Diese anscheinend

verwickelten Umsetzungen erklären sich leicht dadurch, daſs die Fäulnis das Proteïnmolekül durch Hydratation spaltet und dadurch die in demselben enthaltende Kerne frei macht. Bei der Hydratation der Eiweiſskörper durch Baryt, welche von SCHÜTZENBERGER so ausführlich untersucht worden ist, treten im Anfang der Fäulnis Ammoniak und Kohlensäure auf, welche in diesem Falle von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Bernsteinsäure begleitet sind; hiermit korrelativ ist das Auftreten relativ beträchtlicher Mengen von Homoproteïnen und Glykoproteïnen, zuerst unkrystallinisch, dann komplex, dann Leucin, ein wenig Tyrosin und der anderen oben erwähnten aromatischen Körper. Das Eiweiſsmolekül spaltet sich also unter dem Einfluſs der Bakterien wie unter dem des Wassers bei Gegenwart von Alkalien und höherer Temperatur in zwei Hauptteile: der eine (A), relativ widerstandsfähig, ist derjenige, welcher von SCHÜTZENBERGER mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}N_2O_2$ bezeichnet wird, und aus dem die Glykoproteïne und später die Leucine entstehen. Der andere (B) ist weniger beständig und spaltet sich vom ersten Tage an 1. in Ammoniak und Kohlensäure, wie es das Harnstoffnitril CH_2N_2 thun würde:

$$CH_2N_2 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3$$

2. in Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, wie es das Nitril $C_4H_4N_2O_2$ thun würde:

$$C_4H_4N_2O_2 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + C_2H_4O_2 + 2NH_3$$
$$C_4H_4N_2O_2 + 4H_2O = C_2H_4O_2 + CH_2O_2 + CO_2 + 2NH_3.$$

Die Fäulnis bei Abwesenheit von Luft ist also ein treffliches Spaltungsmittel für die Eiweiſskörper durch Hydratation, eine Beobachtung, die übrigens bereits NENCKI nicht entgangen ist. Aber während das Barythydrat selbst bei 250° unfähig ist, die gebildeten Amide, also die Leucine, Leuceïne etc. zu hydratieren, so geschieht dies nach den Beobachtungen des Vf. langsam unter dem Einfluſs der Bakterien, wobei Ammoniaksalze auftreten:

$$C_6H_{13}NO_2 + H_2O = C_6H_{12}O_3 + NH_3$$
$$C_6H_{12}N_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2NH_3$$

und durch Hydratation eines wohlkrystallisierten Körpers $C_{11}H_{26}N_2O_6$, welcher sich bei Fäulnis von Fischfleisch in reichlicher Menge bildet:

$$C_{11}H_{26}N_2O_6 = C_4H_8O_2 + C_6H_{12}O_2 + CO_2 + 2NH_3.$$

Nach Verlauf von acht Monaten konnte nur noch der fünfte Teil des Stickstoffes im Zustande von Amiden gefunden werden; der Rest hatte sich in der hier entwickelten Weise hydratiert. Durch Äther kann man aus der angesäuerten Flüssigkeit eine reichliche Menge von Bernsteinsäure etc. extrahieren.

Da hiernach die Fäulnis ihrem wesentlichen Verlauf nach ein Hydratationsprozeſs ist, so muſs man annehmen, daſs die aromatischen Körper und die Basen, von denen gesprochen wurde, im Zustande von Kernen innerhalb des Eiweiſsmoleküls existieren müssen.

Die Extraktion der basischen Produkte wollte lange nicht gelingen. Nach vielen Versuchen blieben die Vff. bei folgendem Verfahren stehen.

Die flüssigen Produkte der Fäulnis wurden von den organischen Substanzen befreit, mit Säuren angesäuert und im Vakuum eingedampft. Hierbei entwichen die flüchtigen Säuren, das Indol, Phenol etc. Der mit Baryt alkalisch gemachte Rückstand wurde filtriert und mit Chloroform geschüttelt, worin sich die Basen lösten. Um sie zu extrahieren, wurde der Rückstand nach dem Abdestillieren des Chloroforms durch eine Weinsäurelösung fraktioniert, welche ein braunes Harz zurückließs. Die mit Kali übersättigten Weinsäurelösungen entwickelten einen starken Geruch nach Carbylaminen, und ölige Basen schieden sich ab. Sie wurden durch Äther abgehoben und im Vakuum getrocknet. Im allgemeinen zeigten sie die von SELMI und seinen Schülern, sowie von den Vff. selbst angegebenen Eigenschaften. Es sind ölige, farblose Flüssigkeiten, welche Lackmus bläuen, starke Säuren sättigen, mit der Salpetersäure, Salzsäure, Ferrocyankalium und Eisensalzen die Reaktionen der Ptomaine geben und durch Brom, Jod, Phosphormolybdänsäure etc. gefällt werden; sie verharzen sich ziemlich rasch; ihre Chlorhydrate krystallisieren und sind neutral; ihre Chloroplatinate sind wenig löslich und krystallinisch. Der Geruch dieser Alkaloide ist schwach aber anhaltend, an Weiſsdorn, Hydrocollidin und ein Amylamin erinnernd, welches die Vff. durch Destillation des oben erwähnten krystallisierten Körpers $C_{11}H_{26}N_2O_6$ erhalten haben.

Die Base, welche aus den ersten Chloroformauszügen erhalten wurde, hat die Formel des Parvolins $C_9H_{13}N$. Das aus den letzten Auszügen gewonnene Alkaloid siedet bei 210°, sein spez. Gew. ist 1,0296 bei 0°; es bildet ein in feinen Nadeln krystallisierendes,

bitteres Chlorhydrat, sein Chloroplatinat ist blaſsgelb, krystallisiert und ist wenig löslich; es löst sich in der Wärme und scheidet sich wieder in Nadeln ab. Das Chloroaurat ist sehr unbeständig. Die Base hat die Formel $C_8H_{13}N$ (?). Die Formel $C_8H_{11}N$ würde den Analysen besser entsprechen, aber der Siedepunkt und der Geruch sowie die übrigen Eigenschaften stellen dieses Alkaloid dem Hydrocollidin von CAHOURS und ÉTARD so nahe, daſs die Vff. jene Formel für die richtigere halten. (C. r. **94.** 1598—1601. [12.*] Juni.)

A. Jandous und **Thomayer,** *Quebrachopräparate.* Klinische Versuche mit dem alkoholischen Extrakte der Rinde von Quebracho blanco, sowie jenem des Holzes von Quebracho colorado ergaben völligen Mangel einer spezifisch antiasthmatischen Wirkung. (Casop. cesk. lékárn. **1.** 45—47. Prag. Mai).

Max Barth, Über die *hygieinische Bedeutung des Trinkwassers und rationelle Prinzipien für dessen Untersuchung und Beurteilung.* (Naturf. Gesellschaft Danzig. **5.** 3.)

G. Brunnengräber, *Ferrum oxydatum saccharatum solubile.* Vf. giebt die Beschreibung einer vorteilhaften Darstellungsmethode dieses Präparates. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 289—91. Ende April. Rostock.)

Solthieu, *Darstellung von Auronatrium chloratum aus legiertem Gold.* Die Lösung in Königswasser wird bei gelinder Temperatur im Wasserbade eingedampft und mit Äther mehrmals ausgezogen. Die Ätherauszüge werden vereinigt und in einem tarierten, hochwandigen Schälchen der Verdunstung überlassen, schlieſslich bei gelindem Erwärmen und Hinzutröpfeln von ganz wenig reinem Königswasser. Der fast trockene, krystallinische Rückstand wird mit dem Schälchen gewogen und mit der Hälfte seines Gewichts trockenem, reinem Chlornatrium versetzt. Beide Salze werden nun im Wasserbade bis zur Trockene innig verrieben. Das Gemisch wird wieder gewogen, wodurch der Gehalt desselben an trockenem $AuCl_3$ gefunden wird, und nun noch soviel trockenes Chlornatrium hinzugefügt, daſs es gleiche Gewichtsteile beider Salze, wie es die Pharm. Germ. verlangt, enthält. Durch nochmaliges Befeuchten des Präparates mit destilliertem Wasser und abermaliges Verreiben zur Trockene erzielt man ein tadelloses Doppelsalz. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit würde man vorher das reine Aurum chloratum nur mit Mühe zu einem konstanten Gewicht bringen können. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 202—3. März.)

Th. Poleck, *Liquor Aluminii acetici.* Pharmakognostische Untersuchung behufs Entscheidung über die Aufnahme des Präparates in die Pharmakopöe, sowie Angaben über die Darstellung desselben. Als vorteilhafte Darstellungsmethode hat sich folgendes ergeben: 300 Tle. Aluminiumsulfat werden in 800 Tln. Wasser gelöst und der Lösung 360 Tle. verdünnte Essigsäure zugesetzt. Andererseits werden 130 Tle. gefällter kohlensaurer Kalk mit 200 Tln. Wasser angerieben und diese Mischung der ersten Lösung allmählich hinzugefügt. Man läſst dann bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden unter öfterem Umrühren stehen, koliert, preſst den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, ab, läſst absetzen und filtriert. Die filtrierte Flüssigkeit betrug 1277 Tle., ihr spez. Gew. 1,0457. Das Präparat war klar, farblos, nur schwach nach Essigsäure riechend. Nach Zusatz von 2 p. c. Kaliumsulfat gelatinierte es beim Erhitzen im Wasserbade und wurde nach dem langsamen Erkalten nach kurzer Zeit wieder flüssig und klar. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 257—268. Ende April. [Febr.] Breslau).

Vulpius, *Liquor Aluminii acetici.* Vf. bestätigt die Brauchbarkeit und Ergiebigkeit der von POLECK (siehe vorige Mitt.) angegebenen Darstellungsmethode. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 268—70. Ende April Heidelberg.)

Ign. Urban, Über *Damiana.* Ein neues Aphrodisiacum; Beschreibung der Stammpflanzen Turnera aphrodisiaca von LESTER F. WARD und Turnera diffusa WILLD. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 187—201. März.)

Fr. Buddel, *Bedeutung des Stärkemehlgehaltes der Radix Belladonnae.* Vf. schlieſst aus seinen Versuchen, daſs eine stärkemehlhaltige Beladonnawurzel reicher an Atropin ist, als eine stärkemehlfreie. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 414—416. Ende Juni.)

O. Pohl, *Extrakt von China Huanoco.* Vf. beobachtete im flüssigen, kalt bereiteten Extrakte echter Huanoco-Chinarinde eine massenhafte Krystallbildung. Die nähere Untersuchung lieſs die Krystalle als chinasauren Kalk, $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$, erkennen. (Casop. cesk. lékárn. **1.** 44—45. Prag, Mai.)

N. Kubert, *Desodorifikation von Jodoform.* Vf. empfiehlt dafür eine Zuthat von Cumarin im Verhältnisse von 2 bis 3 cg auf je 10 g Jodoform. (Casop. cesk. lékárn. **1.** 25. Mai.)

Ed. Schaer, Über das *Verhalten der offizinellen Benzoesäure zu Kaliumpermanganat.* Die direkt aus Benzoe sublimierte Benzoesäure äuſsert gegen Permanganat (sowohl in sauerer als in alkalischer Lösung) eine auffallend reduzierende Wirkung, welche allen Benzoesäuren anderweitiger Provenienz nicht oder nur in beschränktem Maſse und entsprechend den vorhandenen fremden Beimengungen zukommt. In alkalischer Lösung tritt

bei den nicht offizinellen Säurevarietäten eine durch schwächere Reduktion bedingte Grünfärbung ein. Die mit Kalkhydrat aus Benzoe extrahierte Säure verhält sich wie die künstliche Säure und wirkt nur dann ähnlich reduzierend wie „flor. Benzoes“, wenn solche entweder aus Sublimationsrückständen bereitet ist, oder wenn zur Darstellung zimtsäurehaltiges Material gedient hat. Die direkt aus intakter Benzoe (mit Kalk) bereitete Benzoesäure erlangt auch durch nachherige Sublimation nicht die den ächten „flor. Benzoes“ zukommende Wirkung auf Permanganat. Den Benzoesäuren, die nicht nach der Vorschrift der Pharmakopöe bereitet sind, läfst sich durch Sublimation unter Benzoezusatz die reduzierende Wirkung auf Permanganat erteilen; jedoch bleibt auch nach Zusatz von 20 p. c. Benzoeharz vor der Sublimation die resultierende Säure in besagter Wirkung bedeutend hinter echter Harnsäure zurück. Die Zimtsäure äufsert für sich eine sehr energisch reduzierende, der sublimierten Harzbenzoesäure qualitativ höchst ähnliche Wirkung auf Permanganat (in saurer und alkalischer Flüssigkeit), und bedingt somit selbstverständlich ein bei der Permanganatreaktion abweichendes Verhalten solcher Säuren, welche Zimtsäure als Beimengung führen, an und für sich aber (wie z. B. reine Toluolbenzoesäure) sich negativ verhalten würden. Eine gegen Permanganat sich negativ verhaltende, d. h. die saure Lösung nicht verändernde, die alkalische Lösung nur grün färbende Benzoesäure (so z. B. eine aus Siamharz mit Kalk bereitete Säure) erlangt selbst nach Zusatz von 10 p. c. Zimtsäure nicht das Vermögen sofortiger Entfärbung des Permanganates; es erfolgt die Veränderung erst nach Verlauf einiger Minuten. Es vermag daher auch eine relativ hohe Beimischung von Zimtsäure das spezifische Verhalten echter „flor. Benzoes“ nicht zu ersetzen. (Arch. Pharm. [3.) **20.** 425—30. Ende Juni. Zürich.)

Kleine Mitteilungen.

Gutzkow's Verfahren der Goldscheidung in Kalifornien. Das GUTZKOW'sche Verfahren — durch die Fällung des Silbers aus seiner Sulfatlösung durch Eisenvitriol statt durch Kupfer oder Eisen charakterisiert — ist (in B.-H.-Z. 1871. 88; 1877. 284; 1880. 155) schon ausführlich besprochen worden und soll im folgenden nach einer der Red. der B.-H.-Z. gütigst übersandten Abhandlung des in der Schilderung amerikanischer berg- und hüttenmännischer Verhältnisse unermüdlichen Prof. EGLESTON (B.-H.-Z. S. 138) hier nur insoweit wieder berührt werden, als dasselbe zur Erklärung der dabei benutzten Apparate erforderlich ist.

Als Material zur Goldscheidung in die Münze von St. Francisco kommen a. Goldbarren aus Kalifornien, welche derart inquartiert werden, dafs sie 2 Tle. Gold auf 3 Tle. Silber enthalten, und dann granuliert; b. Silber in Ziegelform vom Comstock mit 2—10 p. c. Gold, welches ohne Granulierung direkt aufgelöst wird; c. Silber in Ziegelform mit beträchtlichem Kupfergehalte von der Amalgamation der Abgänge und aus Gruben Nevadas, wird mit soviel Feinsilber zusammengeschmolzen, dafs der Kupfergehalt auf 12—8 p. c. herabgeht, und nicht granuliert.

1. Auflösen der Legierung. Hierzu dienen gufseiserne Kessel *R* von 0,66 m Durchmesser, 0,45 m Tiefe und 0,02 m Dicke. Durch einen Gehalt von 2—4 p. c. Phosphor werden dieselben gegen Säure widerstandsfähiger. Sie fassen 100—150 kg Charge, die gröfsere Menge als Silberziegel, welche durch eine mit Deckel verschliefsbare Öffnung *P'* des Hutes *P* eingetragen wird. Die beim Auflösen entwickelten Gase und Dämpfe gelangen durch ein Bleirohr in eine mit Bleiplatten ausgekleidete Kammer *N* von 4,6 m Breite, 4,6 m Höhe und 11,6 m Länge. Die daraus entweichende Säure tritt in einen Turm und zuletzt in einen hohen Schornstein. Die 66 grädige Schwefelsäure gelangt aus dem in dem bleiausgekleideten Behälter *B* umgestülpten Ballon durch ein Bleirohr *D* in das Reservoir *K*, so dafs der Säurestand in *B* und *K* gleich ist. Der Ballon taucht etwa 0,15 m tief in die Säure von *B* ein. In *K* befindet sich ein hölzerner, mit Blei überzogener Kolben *J* mit 0,03—0,04 m Spielraum an jeder Seite, ist durch ein Gegengewicht *I* abbalanciert und kann durch ein Hebelwerk *HGF* auf- und niederbewegt werden. *E* Gerüst zum Tragen der Scheibe *F*. Beim Niedertauchen des Kolbens wird ein demselben gleiches Volum Säure durch *Q* in den Kessel *R* gedrückt. Beim Aufziehen des Kolbens füllt sich *K* wieder mit Säure. Die Stellung des Kolbens ist so eingerichtet, dafs er bei vollständigem Eintauchen 10 kg Säure ausdrückt. Auf diese Weise läfst sich die erste Säurecharge in wenig Minuten in den Kessel schaffen; nachdem sie zum Sieden gebracht, wird der Deckel *P'* entfernt und drei Kästen voll Granalien, 30—40 kg, oder eine etwas reichere Charge von Silberziegeln eingebracht, dann wird der Deckel wieder aufgesetzt, nach 11—15 Minuten die erforderliche Säure nachgegeben und 3—4 Stunden geheizt, wobei man die Charge zuweilen umrührt. Die Säure steht etwa 0,23—0,25 m hoch in den Kesseln.

2. Klärenlassen der Lösung. Die heifse Flüssigkeit wird in einen eisernen Behälter *U* von

2,75 m Länge, 1,5 m Breite und 0,5 m Tiefe durch ein Eisenrohr *T* in darin befindliche Schwefelsäure von 58°B. und 110°C. Temperatur abgehebert, von welcher 0,5 cbm für jede 100 kg behandelte Legierung erforderlich sind. Die Säure erfolgt als Mutterlauge von der Krystallisation des Silbersulfates. Das Abhebern wird durch Erzeugung eines Vakuums durch Dampf herbeigeführt. Das für eine Reihe von fünf Kesseln gemeinschaftliche Gefäfs *U* ist mit einem schweren Eisenhute *V* bedeckt, mittels Flaschenzuges hebbar; zum Abdichten desselben am Rande dient ein breites Kautschukband. Die luftdicht eingelassene Röhre *W* kommuniziert mit einem Dampfrohre *XY* zur Hervorbringung des Vakuums. Der zur Erzeugung desselben gebrauchte Dampf gelangt durch *Z* in den Behälter *j* mit Eisenvitriollösung und erhitzt dieselbe. Vor dem Abhebern der Flüssigkeit wird das Gold auf dem Kesselboden auf eine Seite geschoben und das Heberohr bis nahe auf ersteren gebracht. Die Flüssigkeit steht in dem Behälter *U* 0,05—0,08 m unter dem Rande, und man läfst sie sich bei aufgesetztem Deckel unter Erwärmen von *U* klären. Dieselbe enthält Sulfate von Silber, Eisen und Kupfer, Graphit und suspendiertes Gold, welches sich nebst Bleisulfat absetzt.

3. Krystallisation des Silbersulfates. Die geklärte Flüssigkeit wird in das eiserne Gefäfs *a*, welches von einem bleiernen umgeben ist, übergehebert und durch in den Zwischenraum geleitetes Wasser auf 30—40°C. abgekühlt, wobei Silbervitriol auskrystallisiert und die saure Mutterlauge, welche allen Kupfervitriol enthält, durch ein Dampfvakuum in den Behälter *U* geschafft wird. Um die Krystalle möglichst von Säure zu befreien und trocken zu machen, befindet sich am Boden von *a* ein Gefäfs *c*, in welches die Mutterlauge gelangt, und welches gestattet, den Heber *d* am tiefsten Punkte anzubringen. Für die Reduktion des Silbersulfates ist es erwünscht, die Krystalle möglichst säurefrei zu machen.

4. Zersetzung des Silbersulfates durch Eisenvitriollösung. Die Krystalle werden mit einer eisernen Schaufel aus *a* in den mit Blei ausgekleideten, auf Rädern *h* beweglichen Holzbehälter *e* geschafft, welcher für fünf Lösekessel gemeinschaftlich ist. Zwischen Los- und Hauptboden *f* befindet sich ein Hahn. Auf die Krystalle wird eine heifse, gesättigte, neutrale Eisenvitriollösung aus *j* durch *i* geleitet, welche zuerst Kupfersulfat löst, dann das Silbersulfat reduziert, die freie Säure aufnimmt und anfangs als blaue, dann als braune Flüssigkeit durch das Hahnrohr *g* in ein Reservoir *o* von 5,6 m Länge, 2,8 m Breite und 0,90 m Tiefe abfliefst, bis eine grüne Farbe das Ende der Reduktion anzeigt. Die blaue kupferhaltige Flüssigkeit wird von der braunen getrennt aufgefangen; in letzterer befinden sich noch etwa $2^1/_2$ p. c. Silber gelöst. Die Reduktion ist in 3—4 Stunden beendigt. Die Eisenoxydlösung wird durch Behandeln mit Eisenabfällen in *o* in Oxydulsalz verwandelt und die Flüssigkeit mittels Dampfpumpe *p* durch die Röhren *r* und *q* in den Kasten *k* geschafft, aus welchem sie durch *l* nach *j* abfliefst. (B.-H.-Z. **41**. 207—8. 2. Juni.)

Über Desinfektion, von Robert Koch. Die Wirkungsweise der einzelnen bis jetzt in Vorschlag gekommenen Desinfektionsmittel konnte wegen der noch nicht genügenden Kenntnis der Infektionsstoffe, von denen ja noch nicht einmal feststeht, ob sie alle organisiert sind oder nicht, bis jetzt noch nicht genügend erforscht werden. Man müfste nach dem heutigen Stande der Wissenschaft bei einer ganz exakten Prüfung eines Desinfektionsmittels dasselbe der Reihe nach allen den Krankheitsstoffen, gegen die es überhaupt gebraucht werden soll, unter denselben Verhältnissen, wie es gebraucht werden soll, auf seine Wirksamkeit untersuchen. Die hierbei in Betracht kommenden Bedingungen sind indes kaum für die eine oder die andere der bekannten Infektionskrankheiten ausführbar, und es ist sehr fraglich, ob sie jemals für alle oder doch nur für die Mehrzahl der Infektionskrankheiten zu erfüllen sein werden.

Desinfektionsstoffe nur an Mikroorganismen zu prüfen, wäre, so lange nicht alle Infektionsstoffe als Mikroorganismen erkannt sind, einseitig, es müssen unbedingt auch die nicht organisierten Fermente mit in die Untersuchung hineingezogen werden. Ebenso unrationell ist es, nur solche Desinfektionsmittel finden zu wollen, die für alle Verhältnisse, unter denen desinfiziert werden mufs, passen. Eine sichere Desinfektion wird nur dann erlangt werden, wenn die Desinfektionsmittel nur in dem Bereich ihrer mehr oder weniger beschränkten sicheren Wirkungskreise gebraucht und keine Anforderungen an sie gestellt werden, die sie in Anbetracht ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften überhaupt nicht leisten können. Man wird daher bei der Prüfung eines Mittels immer die Verhältnisse, unter denen es seine praktische Verwendung finden soll, im Auge behalten müssen. Die Frage, wenn die Wirkungsweise eines Desinfektionsmittels als ausreichend anzusehen sei, ist von vornherein und mit Recht dahin beantwortet worden, daß die Wirkung erst dann eine vollständige ist, wenn alles Lebende und dessen Keime, aus denen sich neues Leben entwickeln könnte, vollständig vernichtet ist. Unter diese Forderung darf bei Prüfung eines Desinfektionsmittels nicht herabgegangen werden. Beispielsweise werden Mittel, die Pilze nicht völlig zu töten vermögen, nicht zur Desinfektion von Gegenständen benutzt werden können, die durch ansteckende Hautkrankheiten infiziert sind, in gleicher Weise ist ein Mittel, welches Bakterien und ihre Sporen am Leben läfst, bei Krankheiten, bei denen Bakterien als Krankheitserreger nachgewiesen sind, nicht verwendbar. Diese

letzteren Krankheiten nehmen aber vermöge ihrer Zahl und ihrer Bedeutung den ersten Rang unter den ansteckenden Krankheiten ein; man wird daher bei der Untersuchung eines Desinfektionsmittels zuerst die Prüfung mit Bakterien und deren Keimen vornehmen müssen. Erweist es sich hierbei als gar nicht oder nur unsicher wirksam, dann ist es aus der Zahl der allgemeinen, gegen Infektionskrankheiten zu verwendenden Zerstörungsmittel zu streichen. In einem besonderen Falle kann es dabei aber trotzdem noch wirksam sein und verwertet werden. Ferner ist noch zu beachten, ob das Mittel nur gegen die gewöhnliche Form der Bakterien oder auch gegen deren Dauerformen wirksam ist, nur im letzteren Falle kann es als allen Anforderungen entsprechend bezeichnet werden.

Bei den vom Verf. beschriebenen Versuchen wurden, um die endgültige Wirkung der angewendeten Mittel mit genügender Sicherheit feststellen zu können, Reinkulturen solcher Bakterien verwendet, die selten in den aus der Luft stammenden Verunreinigungen vorkommen.

Um bei der Beurteilung der Entwickelungsfähigkeit möglichst sicher zu gehen, wurden die Desinfektionsobjekte auf einem festen Nährboden (gekochte Kartoffeln, Nährgelatine) in betreff der Entwickelungsfähigkeit ihrer Bakterien geprüft. Bei der Prüfung eines Desinfektionsmittels sind folgende Punkte zu berücksichtigen.

Es ist festzustellen, ob das Mittel alle niederen Organismen zu töten im Stande ist, hierfür genügt der Nachweis, daſs Bacillensporen getötet werden, weil Gebilde von gröſserer Widerstandsfähigkeit bis jetzt nicht bekannt sind. Ferner ist das Verhalten zu leichter zu tötenden Mikroorganismen zu prüfen, auch muſs die Fähigkeit, Mikroorganismen in geeigneten Nährflüssigkeiten in der Entwickelung zu hemmen, bestimmt werden. Schlieſslich sind die zur Erreichung eines sicheren Effektes nötigen Nebenbedingungen, Konzentration, Zeitdauer der Einwirkung, Einfluſs des Lösungsmittels, der Temperatur etc. zu berücksichtigen.

Von den vom Verf. untersuchten Mitteln wird zunächst über die Carbolsäure berichtet. Die hemmende Wirkung, welche die Carbolsäure auf die Entwickelungsfähigkeit von Milzbrandsporen äuſserte, war eine sehr geringe. Selbst nach fünftägiger Einwirkung einer zweiprozentigen Lösung von Carbolsäure auf Milzbrandsporen zeigten dieselben immer noch Lebensfähigkeit in hinreichendem Maſse. Eine einprozentige Lösung hatte selbst nach 15 Tagen keine bemerkenswerte Wirkung auf Milzbrandsporen ausgeübt. Da nun aber die praktische Verwertbarkeit eines Desinfektionsmittels abhängig ist von der Schnelligkeit, mit welcher das betreffende Mittel wirkt, da ferner eine schnelle Wirkung bei der Carbolsäure erst bei Anwendung ziemlich konzentrierter Lösungen eintritt, so wird der Carbolsäure nur ein bedingter Wert als Desinfektionsmittel zugesprochen werden können. Bei Dauersporen ist sie nicht verwendbar, da sie denselben gegenüber ziemlich machtlos ist. Sie wird aber passend dann verwendet werden können, wenn es darauf ankommt, nicht in Dauerformen befindliche Mikroorganismen unschädlich zu machen. Diesem letzteren Umstande verdankt die Carbolsäure unzweifelhaft ihren groſsen Ruf als Desinfektionsmittel. Die bezüglich des Desinfektionswertes der Carbolsäure angestellten Versuche ergaben, daſs 1 g reine Carbolsäure im stande ist, in 850 ccm Nährlösung die Entwickelung von Milzbrandbacillen vollständig zu verhüten, schon bei Einwirkung von 1 g Carbolsäure auf 1250 g Nährlösung tritt merkliche Behinderung ein. Diese Zahlen sind indes nur für Milzbrandbacillen gültig, andere Bakterien werden von Carbolsäure weniger beeinfluſst.

Bei der Beurteilung der Wirkungsweise der Carbolsäure in Dampfform, welche nach Schotte und Gärtner erst beim Verdampfen 15 g pro Kubikmeter erfolgreich ist, muſs gefragt werden, ob nicht die bei gewöhnlicher Temperatur schon verdunstenden geringen Mengen Carbolsäure, wenn sie nur längere Zeit mit dem Desinfektionsobjekt in Berührung bleiben, desinfizierend wirken können, auch war es ja möglich, daſs die schon damals als unzulänglich festgestellte Desinfektion mit heiſser Luft zweckmäſsig durch Anwendung von Carboldämpfen zu ersetzen sei. Die in bezug hierauf angestellten Versuche ergaben, daſs die bei gewöhnlicher Temperatur sich entwickelnden Carbolsäuredämpfe auch nach anderthalb Monate langer Einwirkung nicht im geringsten die Keimkraft von Bacillensporen zu beeinträchtigen im Stande seien. Bei gesteigerter Temperatur hingegen erweisen sich Carbolsäuredämpfe ungleich wirksamer. Schon bei 55° C. werden nach einhalbstündiger Einwirkung viele der Sporen vernichtet, nach 3 Stunden ist nur noch wenig Keimfähigkeit bemerkbar, und nach ca. 5—6 Stunden kann die Vernichtung aller Keime als vollendet angesehen werden. Eine Desinfektion mit Carbolsäuredämpfen hat aber nur dann wirklich praktischen Wert, wenn sie nach höchstens halbstündiger Dauer eine vollständige ist. Dies Ziel wird aber auch bei Anwendung höherer Temperaturen nicht erreicht. Man wird daher von einer Desinfektion gröſserer Objekte durch Carbolsäuredämpfe absehen müssen und sie nur für kleinere Gegenstände verwenden können. Ähnlich wie die Carbolsäure wirken auch andere Mittel bei erhöhter Temperatur.

Die vorstehend erwähnten Versuche beschränken sich auf wässerige Lösungen der Carbolsäure, die mit anderen Lösungsmitteln angestellten Versuche ergaben das höchst überraschende Resultat, daſs Lösungen in Öl oder in Alkohol nicht die geringste antiseptische Wirkung zeigten. Diese merkwürdigen Eigenschaften zeigen aber auch andere Stoffe, wie Salicylsäure, Thymol. Kommt aber Carbolöl mit wasserhaltigen Substanzen, z. B. den Geweben des menschlichen Körpers,

Wunden etc. in Berührung, so wird ein Teil der Carbolsäure unzweifelhaft abgegeben, und in diesem Falle kann dann immer noch eine antiseptische Wirkung beobachtet werden. Dies gilt aber nur für den Fall, daſs, wässerige Flüssigkeiten mit dem Carbolöl in Berührung kommen.

Wen man bedenkt, daſs ein- bis zweiprozentige, selbst fünfprozentige Lösungen von Carbolsäure in der kurzen Zeitdauer einer Operation keine bemerkbare Wirkung auf Bakteriensporen ausüben, ferner in Betracht zieht, daſs, um jede Bakterienvermehrung in einer Flüssigkeit zu hemmen, in derselben dauernd die Carbolsäure im Verhältnis von 1 : 400 vorhanden sein muſs, dann darf es nicht überraschen, daſs unter LISTER'schen Verbänden trotz der sorgfältigsten Kautelen so oft Bakterien zu finden sind.

Die über das Desinfektionsvermögen der schwefligen Säure angestellten Versuche ergaben ebenfalls ein sehr überraschendes Resultat. Es zeigte sich, daſs die schweflige Säure, wenn sie auf trockene Objekte, oder wenn sie gleichzeitig mit Wasser oder Wasserdampf auf dieselben einwirkt, einen eigentlichen Desinfektionswert nicht beanspruchen kann. Auch wässerige Lösungen von schwefliger Säure besitzen eine relativ geringe Wirkungsfähigkeit auf Milzbrandsporen. Werden dagegen die zu desinfizierenden Objekte vor der Behandlung mit schwefliger Säure befeuchtet, so wird eine gröſsere Wirkungsfähigkeit beobachtet. Alle angestellten Versuche, selbst die unter den für die schweflige Säure günstigsten Bedingungen angestellten, zeigen, daſs nicht alle Keime organischen Lebens durch dieses Mittel vernichtet werden. Man muſs daher die schweflige Säure als ein sehr unsicher wirkendes Desinfektionsmittel bezeichnen, dasselbe gilt von dem häufig als Ersatz der schwefligen Säure angewendeten doppelt schwefligsauren Kalk.

Das dritte der untersuchten Desinfektionsmittel ist das Chlorzink, von dem behauptet wird, daſs es schon in einer Verdünnung von 1 ‰ ganz zuverlässige Wirkung haben soll. Das Resultat dieser Versuche war, daſs eine fünfprozent. Chlorzinklösung Milzbrandsporen, welche einen Monat in derselben gelegen haben, in ihrer Entwickelungsfähigkeit nicht beeinträchtigte. Auch von einer erheblichen entwickelungshemmenden Wirkung des Chlorzinks kann keine Rede sein.

Die vorstehenden Untersuchungen haben ergeben, daſs drei der bis jetzt am meisten benutzten Desinfektionsmittel den an sie gestellten Erwartungen in keiner Weise entsprechen, der Desinfektionswert der Carbolsäure ist ein weit geringerer, als bisher angenommen wurde, die schweflige Säure hat sich als unzuverlässig und das Chlorzink als völlig wertlos erwiesen. Es wurden daher noch eine gröſsere Reihe von Mitteln auf ihren Desinfektionswert untersucht, die entweder schon als Desinfektionsmittel empfohlen, oder bei denen desinfizierende Eigenschaften zu vermuten waren. Auch bei den meisten der hier zur Untersuchung gekommenen Stoffe wurde beobachtet, daſs die ölige, resp. alkoholische Lösung von gar keiner Wirkung ist, während die wässerige Lösung mehr oder weniger wirken kann. Bemerkt wird hierzu noch, daſs Glycerin wie Alkohol, letzterer auch in seinen Verdünnungen mit Wasser nicht die mindeste Einwirkung auf Milzbrandsporen zu äuſsern im Stande sind.

Wie bereits erwähnt, muſs ein Desinfektionsmittel, wenn es praktisch verwertbar sein soll, nicht allein sicher, sondern auch schnell wirken. Länger als 24 Stunden darf in der Praxis die Einwirkungsdauer nicht ausgedehnt werden, ohne daſs das Verfahren schwerfällig, wenn nicht unausführbar wird. Für die Praxis sind daher nur solche verwendbar, welche innerhalb 24 Stunden alle Keime organischen Lebens vernichten können. Aus der langen Reihe der zur Untersuchung gekommenen Substanzen haben aber neben Chlor, Brom und Jod nur noch Sublimat, Osmiumsäure und übermangansaures Kalium (voraussichtlich dürfte dem letzteren an Energie in der Wirkung das leider nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogene Wasserstoffsuperoxyd gleich stehen) dieser Anforderung Genüge geleistet. Das Letztere wirkte aber erst in Stärke einer fünfprozent. Lösung. Auch in bezug auf entwickelungshemmende Wirkung wird eine Reihe von Versuchen aufgeführt. Beide Versuchsreihen ergeben aber für die Desinfektionspraxis eine sehr geringe Ausbeute. Wird der Unterschied zwischen den völlig vernichtenden und den entwickelungshemmenden Mitteln aufrecht erhalten, so haben sich in der ersten Kategorie nur Chlor, Brom und Sublimat bewährt, in der zweiten wieder Sublimat und einige ätherische Öle, Thymol und Amylalkohol. Inwieweit einzelne dieser Mittel für spezielle Fälle verwendbar sind, kann vorläufig nur für Brom und Sublimat angegeben werden. Für die Desinfektion geschlossener Räume wird sich Brom verwenden lassen, nur muſs dabei berücksichtigt werden, daſs das Mittel möglichst lange mit den zu desinfizierenden Wänden in Berührung bleibt. Im ganzen würde aber die Desinfektion mit Brom zu teuer werden. Es bleibt demnach nur noch das Sublimat übrig, und es ist zu verwundern, daſs die ganz bedeutenden Wirkungen dieses Mittels bis jetzt noch nicht mehr benutzt worden sind. Sublimat ist das einzige unter den Desinfektionsmitteln, welches ohne vorherige Vorbereitung der Objekte schon bei einmaliger Applikation sicher und schnell wirkt.

Seiner Verwendung im groſsen stehen nur die stark giftigen Eigenschaften entgegen. Allein hierbei ist zu berücksichtigen, daſs es nicht nötig ist, das Desinfektionsmittel dauernd auf dem Gegenstande zu belassen, es kann nach kurzer Zeit durch reichliche Spülung mit Wasser wieder entfernt werden. Die Sublimatdesinfektion eignet sich aber nicht für einen fortlaufenden Desin-

fektionsbedarf, weil bei Desinfektion von Flüssigkeiten immer mehr oder weniger Niederschläge sich bilden, die bei wiederholter Desinfektion sich anhäufen und infolge ihres Quecksilbergehaltes zu bedenklichen Zuständen Veranlassung geben müssen. (Mitt. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes; Ind. Bl. **18**. 377—379. 3. Dec. 1881).

Inhalt: Barth, M., Hygieinische Bedeutung des Trinkwassers 507. — Béchamp, Eiweißkörper 501. — Bleunard, Untersuch. über die Eiweißkörper 501. — Brunnengräber, G., Ferrum oxydatum saccharatum solubile 507. — Buchner, G., Verhalten des Eisenchlorides zum Albumin 502. — Buddel, Fr., Bedeutung des Stärkemehlgehaltes der Radix Belladonnae 507. — Cazeneuve, P., Ein Isomeres des Dichlorcamphers 497; Monochlorcampher 498. — Cervello, V., Adonis vernalis 500. — Ditzell, B. E., Entbindung von freiem Stickstoff bei der Fäulnis 504. — Emmert, A., und Fr. Reingruber, Zwischen dem Naphtalin und Acenaphten siedende Steinkohlenteeröle 499. — Eykmann. Alkaloide der Macleya cordata R. Br. 500. — Gautier, A., und A. Étard, Mechanismus der Fäulnis der Eiweißkörper 504; Mechanismus der Fäulnis und die dabei auftretenden Alkaloide 505. — v. Gerichten, E., Cotarnin 500. — Graef, Fr., Kenntnis der Naphtalinreihe 499. — Grimaux, E., Einwirk. von Brom auf organ. Basen 500. — Gutzkow's Verfahren der Goldscheidung in Kalifornien 508. — Jahns, E., Die krystallisierbaren gelben Farbstoffe der Galangawurzel 508. — Jandous, A., und Thomayer, Quebrachopräparate 507. — Japp, F. R., und F. W. Streatfield, Einwirk. von Aceton auf Phenanthrenchinon etc. 499. — Kachler, J., u. F. V. Spitzer, Zwei isomere Dibromcampher aus Monobromcampher 498. — Koch, R., Desinfektion 508. — Kubert, N., Desodorifikation von Jodoform 507. — Ladenburg, A., Zerlegung des Tropins 501. — Latschinoff, P., Isocholansäure 500. — Liebermann, C., Reduktionsversuche in der Anthrachinonreihe 499. — Meissl, E., Veränderungen des Milchcaseïns 502. — Meldola, R., Aromat. Derivate des Methans 497. — Pohl, O., Extrakt von China Huanoco 507. — Poleck, Th., Liquor Aluminii acetici 507. — Renard, Ad., Destillationsprod. des Kolophoniums 502. — Resci, Apoatropin 500. — Schaer, Ed., Verh. der offizinellen Benzoesäure zu Kaliumpermanganat 507. — Smith, B. E., Einw. von Phosgengas auf Diäthylnaphtylamin 499; Darstell. von Diäthylnaphtylamin 499; Einwirk. von Schwefels. auf Diäthylnaphtylamin 499. — Solthieu. Darstell. von Auronatrium chloratum aus legiertem Golde 507. — Urban, J., Damiana 507. — Vulpius, Verhalt. des salzsauren Chinins 500; Liquor Aluminii acetici 507. — v. Zepharovich, V. R., Die Formen des Dibromcamphers 499.

ANZEIGEN.

Hinterlassene

BIBLIOTHEKEN

und

Einzelne Werke

kauft zu guten Preisen

Ed. Weidlich's Antiq. in Leipzig, Markt 10.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Continentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Ed. Liesegang's Verlag in Düsseldorf:

Anleitung zum Photographieren.

4. Aufl. Preis 1 **Mark**. 1882.

Illustr. Verlagsverzeichnis gratis u. franko.

Das in dem städtischen Schlachthofe, welcher am 1. Oktober d. J. der öffentlichen Benutzung übergeben wird, gewonnen werdende **Rohblut** kann, soweit es nicht zur Wurstbereitung notwendig ist, an einen Unternehmer für gewerbliche Zwecke abgegeben werden. Die tägliche Durchschnittsmenge des abzugebenden Rohblutes kann auf etwa **1000 kg** berechnet werden. Reflektanten wollen sich alsbald und spätestens bis zum **15. k. M.** an die unterzeichnete Stelle wenden.

Cassel, den 19. Juli 1882.

Der Oberbürgermeister der Residenz:
Weise.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 33. **Chemisches Central-Blatt.** 16. August 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot und **Ilosvay**, *Charakter und Rolle der durch Schmelzung gebildeten Doppelsalze.* Eine gewisse Zahl von Systemen, gebildet durch Zusammenschmelzen zweier Salze, besitzt eine Lösungswärme, welche kleiner ist, als die der Komponenten, indem die reciproke Reaktion der beiden Lösungen thermische Wirkungen giebt, welche vernachlässigt werden können; demnach ist die Verbindungswärme der beiden Salze F_t bei gewöhnlicher Temperatur positiv. Dies sind:

1. Die geschmolzenen Doppelchloride von Kalium und Magnesium. Für $MgCl + KCl$ ist $F_t = +1,27$, dann nach zwei Monaten $+1,63$: die Differenz der beiden succesiven Werte ist von demselben Charakter und derselben Gröfsenordnung wie die, welche zwischen einem einfachen, frisch geschmolzenen Salz und demselben nach längerer Aufbewahrung besteht. Für $2MgCl + KCl$: $+3,11$; dann $+2,94$; Zahlen, welche man als identisch ansehen kann. Für $2KCl + MgCl$: $+2,27$, dann $+2,12$. Diese Werte zeigen, dafs zum mindesten zwei verschiedene Doppelsalze existieren. $2MgCl + KCl$ entspricht dem auf nassem Wege dargestellten krystallisierten Salz $KCl,2MgCl,12HO$, dessen Lösungswärme bei -13^0: $-2,96$ ist. Nun giebt KCl: $-4,58$, $2(MgCl,6HO)$: $+2,76$. Hieraus folgt für die Bildung des wasserhaltigen Doppelsalzes: $+1,14$, anstatt $+3,02$ für das wasserfreie Salz.

2. Das geschmolzene Kaliumcalciumchlorid, $KCl + CaCl$ ergab $+1,23$, dann $+1,29$; Werte, die gut übereinstimmen und die Existenz eines Doppelsalzes bezeugen.

3. Für das Bariumchlorobromid, $BaCl + BaBr$, welches in der Tabelle auf S. 441 nicht aufgeführt ist, gilt dasselbe, denn die Lösungswärme des frisch geschmolzenen Doppelsalzes beträgt $+1,65$ bei $18,3^0$, und die seiner Komponenten $+1,08 + 2,09 = +3,17$. Hieraus ergiebt sich die Bildungswärme $+1,52$.

4. Das Kaliumnatriumcarbonat, $KCO_3 + NaCO_3$, ergab zuerst die Verbindungswärme $+1,77$, dann $+1,98$. Marignac hat ein wasserhaltiges Doppelsalz beschrieben, welches beide Komponenten in demselben Verhältnis enthält. Auf trockenem Wege scheinen sich mehrere Salze zu bilden, denn $2KCO_3 + NaCO_3$ ergab $+2,41$ und dann $+1,20$; was sich durch das aus gleichen Äquivalenten gebildete Salz erklären könnte. Steigert man die Menge des einen der beiden Carbonate, so beobachtet man eigentümliche Erscheinungen: Die Bildungswärme der Doppelsalze nimmt ab und ändert sogleich das Zeichen. Die Vff. werden hierauf zurückkommen.

5. Das Kaliummagnesiumsulfat, $KSO_4 + MgSO_4$, zeigt eine Bildungswärme von $+3,17$, später $+4,36$; das Natriummagnesiumsulfat ergiebt zuerst $+1,80$ und dann $+2,16$. Diese beiden Doppelsalze sind auf nassem Wege leicht herzustellen.

Hiernach läfst sich die Existenz einer ganzen Reihe von Doppelsalzen darthun: Doppelchloride, Chlorobromide, Doppelcarbonate und Doppelsulfate, auf trockenem Wege dargestellt, welche selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine positive Verbindungwärme behalten. Demnach sind diese Doppelsalze beständig, und die Mehrzahl derselben läfst sich auch auf nassem Wege darstellen.

Zahlreiche Systeme, gebildet durch Zusammenschmelzen von zwei Salzen, besitzen

im Gegenteil eine gröfsere Lösungswärme als die Summe ihrer Komponenten; mit der Zeit verändert sich diese Ungleichheit mitunter bis auf Null, d. h. solche Systeme sind unbeständig. Der in dieser Weise konstatierte thermische Unterschied ist um so gröfser, je mehr man sich der Schmelzungstemperatur der Systeme nähert. Einige derselben entwickeln selbst beim Abkühlen Wärmemengen, welche beträchtlich gröfser sind als diejenigen, welche ihrer spezifischen Wärme entsprechen würden. Das Kaliumnatriumnitrat, $KNO_6 + NaNO_6$, z. B. entwickelt bei 76°: +1,30 cal nach einer Berechnung, welche sich auf die Angaben von Person stützt. Dieses Verhalten erinnert an das gewisser Metalllegierungen; allein es läfst sich mit Schärfe nur dann feststellen, wenn man das System auf einem genau bestimmten und immer identischen Endzustand zurückführt, was bei den Doppelsalzen durch Auflösung geschehen kann, während man für die Legierungen eine gleiche Garantie nicht besitzt.

Diese Variationen entsprechen dem früheren Zustand des geschmolzenen Systems, sei es, dafs es sich um isomere Modifikationen, etwa wie beim Schwefel handelt, sei es, dafs sich durch das Schmelzen in normaler Weise unter Wärmeentwickelung Verbindungen bilden, welche während der Abkühlung endothermisch werden.

Die Stabilität solcher Systeme nach dem Abkühlen hängt mit ihrem glasigen Zustand und mit verschiedenen anderen Bedingungen zusammen. Die Dauer derselben ist sehr veränderlich. So nimmt z. B. KCl + KJ nach einem Monat und KBr + KJ nahezu seinen früheren Endzustand wieder an. NaCl + BaCl hatte ihn nach zwei Monaten erreicht; ebenso NaCl + CaCl und $2NaSO_4 + BaSO_4$ etc. KCl + KBr hatte nach einem Monat zur Hälfte variiert; KCl + BaCl nach zwei Monaten von —1,5 bis —1,3; SrCl + CaCl von —1,9 bis —1,7; $KSO_4 + NaSO_4$ hatten sich fast gar nicht geändert, ebenso $2KSO_4 + BaSO_4$ und $KCO_3 + BaCO_3$. Vorhergehendes Pulverisieren des Doppelsalzes beschleunigt diese Veränderung.

Die in der Tabelle auf S. 441 zusammengestellten Daten geben die Möglichkeiten, einige der Bedingungen, welche die Umwandlung bewirken, genauer zu bestimmen. Sie zeigen zuerst, dafs die Wärme, welche sich entwickelt, wenn das System seinen definitiven Zustand annimmt, im allgemeinen für die einfachen Salze viel kleiner ist, als für die durch Zusammenschmelzen derselben gebildeten Systeme, ein Umstand, welcher eine Konsequenz der Existenz bei der Schmelztemperatur derjenigen Doppelsalze zu sein scheint, die dem Typus der Doppelchloride, Chlorobromide, Doppelsulfate und Doppelcarbonate angehören, deren Existenz durch exothermische Bildung bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt ist. Hierher gehören die Doppelchloride des Kaliums und Natriums, oder Bariums und Strontiums etc., Verbindungen, welche beim Abkühlen endothermisch werden, welche aber analog den Doppelchloriden von Kalium und Magnesium oder Calcium sind, deren Bildung in der Kälte exothermisch bleibt. Hierher gehören ferner die Chlorobromide, Chlorojodide und Jodobromide des Calciums, welche in der Kälte endothermisch, aber dem Chlorobromid des Bariums analog sind, dessen Bildung in der Kälte exothermisch bleibt. Die Existenz dieser Chlorobromide wird aufserdem noch durch die aufserordentliche Schwierigkeit bezeugt, mit welcher auf trockenem Wege durch Chlor die letzten Spuren von Brom vertrieben werden können. Weiter gehören hierher die Doppelsulfate des Kaliums und Natriums, oder Bariums, oder Strontiums, welche in der Kälte endothermisch, aber den Magnesiumdoppelsulfaten analog sind, deren Bildung in der Kälte exothermisch bleibt. Diese Doppelsulfate charakterisieren sich überdies durch ihre gröfsere Schmelzbarkeit; selbst bei Gegenwart von Wasser bilden sie sich vorübergehend in Form von Hydraten bei gewissen Fällungen. Endlich gehört hierher auch das Kaliumbariumcarbonat, welches schmelzbar und in der Kälte endothermisch, aber analog dem Kaliumnatriumcarbonat ist, dessen Bildung in der Kälte exothermisch bleibt.

Man begreift, dafs die Vereinigung zweier einfachen Salze zu gewissen Verbindungen führen kann, welche bei gewöhnlicher Temperatur exothermisch bleiben, während andere Verbindungen derselben Salze nach abwechselnden Verhältnissen während der Abkühlung endothermisch werden. Dies ist bestimmt der Fall bei den Doppelcarbonaten des Kaliums und Natriums. Die Systeme $KCO_3 + NaCO_3$, $KCO_3 + 2NaCO_3$, $2KCO_3 + NaCO_3$ sind exothermisch von den ersten Momenten der Abkühlung an. $NaCO_3 + 3KCO_3$, $KCO_3 + 3NaCO_3$ und $NaCO_3 + 4KCO_3$ werden es nach einiger Zeit, aber mit viel geringeren Werten, als die vorhergehenden. $KCO_3 + 4NaCO_3$ endlich ist noch nach zwei Monaten endothermisch. Die Doppelsalze, welche diese letzten Systeme charakterisieren, besitzen demnach eine von den ersteren verschiedene Eigenschaft, womit sie vielleicht in festem Zustande in dissociierter Form nebeneinander existieren können. Ebenso sind die Doppelsulfate des Kaliums und Natriums, $KSO_4 + NaSO_4$, und $2KSO_4 + NaSO_4$ nach einiger Zeit endothermisch in der Kälte, während $KSO_4 + 2NaSO_4$ nach einiger Zeit exothermisch wird.

Die Doppelsalze solcher Art, wie die hier erwähnten, spielen bei zahlreichen Reak-

tionen und Metamorphosen auf trockenem Wege eine bedeutende Rolle, wie z. B. bei der Krystallisation des schwefelsauren Baryts und des schwefelsauren Strontians aus ihren geschmolzenen Doppelsulfaten, und der Krystallisation des kohlensauren Baryts aus geschmolzenen Doppelcarbonaten. Dies sind wahre Krystallisationen auf trockenem Wege, derselben Art, wie die der natürlichen Silicate, welche FOUQUÉ durch Schmelzung künstlich dargestellt hat. Die krystallisierten Silicate, welche durch langsame Entglasung entstehen, der Korund, der Rubin und die von FREMY und FEIL erhaltenen krystallisierten Silicate bilden sich unter Bedingungen der gleichen Art; mit anderen Worten: man erhält auf trockenem Wege durch Schmelzung Doppelsalze, welche durch Dissociation und weitergehende Zersetzung ihre Komponenten in krystallisiertem Zustande liefern. Diese Zersetzung vollzieht sich bald im Momente der Erstarrung, bald nach längerer Zeit innerhalb der erstarrten Masse, und nicht ohne steigende Wärmeentwickelung.

Auch bei den Wechselzersetzungen auf trockenem Wege spielen die hier beschriebenen Erscheinungen eine wichtige Rolle, z. B. bei der Einwirkung alkalischer Carbonate auf Bariumsulfate. Hierbei bildet sich in der Regel dasjenige System, welches die meiste Wärme entwickelt, wie OSTWALD neuerlich gezeigt hat.

In der That sind die Reaktionen dieser Art, wie man weiſs, nicht vollständig, wenn man mit äquivalenten Mengen arbeitet. Zu ihrer Vollendung muſs man einen Überschuſs des alkalischen Carbonates anwenden; mit einem Worte: man hat es hier mit Gleichgewichtszuständen zu thun, welche von den relativen Mengen der agierenden Körper abhängen. Läſst man z. B. Natriumcarbonat und Bariumsulfat bei Schmelzhitze aufeinander einwirken, so findet die Reaktion nicht bloſs zwischen den vier einfachen Salzen: Bariumcarbonat, Natriumcarbonat, Bariumsulfat und Natriumsulfat statt, sondern es bildet sich zu gleicher Zeit ein Doppelcarbonat und ein Doppelsulfat, etwas Natrium und Barium. Der Zustand der Dissociation dieser Salze führt zur Bildung der einfachen. Werden die letzteren eliminiert, so kann ihre Bildung total werden; bleiben sie in Gegenwart ihrer Komponenten, so wird ihre Bildung begrenzt durch die Dissociation der Doppelsalze, und zwar hängt der Grenzwert von den relativen Mengen ab. Die Prinzipien, welche hier den Verlauf der Erscheinungen bestimmen, sind genau dieselben, wie bei den Reaktionen auf nassem Wege. In dem einen wie in dem anderen Falle stellen sich durch Intervention von sekundären Verbindungen Gleichgewichtszustände her, und jene werden dissociiert. (C. r. **94**. 1551—57. [12.*] Juni.)

A. Ditte, *Zersetzung der Salze durch schmelzende Substanzen.* Wenn man Calciumphosphat mit Kochsalz 1—2 Stunden auf 1000° erhitzt und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so findet man das Phosphat krystallisiert. Es bildet schöne Nadeln von Apatit $3(3CaO,PO_5)CaCl$; das Chlornatrium hat das Phosphat unter Bildung von Natriumphosphat und Chlorcalcium zersetzt, und letzteres hat sich mit unzersetztem Calciumphosphat zu Apatit verbunden. Das Natriumphosphat seinerseits reagiert umgekehrt auf das in der geschmolzenen Masse enthaltene Chlorcalcium oder Calciumchlorophosphat, um wieder Chlornatrium und Calciumphosphat zu regenerieren; hiernach begrenzen sich beide Reaktionen. Nimmt man eine geringe Menge (1 g) Calciumphosphat und eine beträchtliche Menge (50 g) Kochsalz, so wird alles Phosphat in Apatit umgewandelt. Mit viel Calciumphosphat (10—15 g) ist die Reaktion weniger glatt; die geschmolzene Masse läſst sich schwierig auswaschen und reinigen, und um die Rolle des Natriumphosphates zu studieren, ist es einfacher, von demselben direkt eine gewisse Menge einzuführen. Vf. erhitzte deshalb ein Gemenge von 50 g Kochsalz, 1 g Calciumphosphat und Natriumphosphat. Der Versuch ergab, daſs eine geringe Menge des letzteren die Bildung des Apatits nicht hindert; aber sobald die geschmolzene Masse $^{11}/_{100}$ ihres Gewichts davon oder mehr enthält, so erhält man, an Stelle schöner Apatitnadeln, dünne, perlmutterglänzende, sehr kleine Blättchen, welche kein Chlor enthalten, und ein Calciumnatriumphosphat, $PO_5,2CaO,NaO$. Wiederholt man den Versuch, indem man das Calciumphosphat durch reinen, krystallisierten Apatit ersetzt, so wird disser zerstört, sobald die Menge des alkalischen Phosphates $^{11}/_{100}$ beträgt, und man findet schlieſslich an seiner Stelle das Phosphat $PO_5,2CaO,NaO$.

In einem schmelzenden Gemenge von Calciumphosphat und Kochsalz bildet sich Natriumphosphat und Apatit. Die Menge des letzteren steigt mit der Menge des Calciumphosphates, und wenn sie eine gewisse Höhe erreicht, stellt sich in der geschmolzenen Masse ein Gleichgewicht zwischen beiden umgekehrten Reaktionen her; die Umwandlung des Calciumphosphates in Apatit ist dann unvollständig; es bildet sich eine gewisse Menge Natriumcalciumphosphat, und zwar entsteht dies allein, sobald durch irgend eine Ursache die Menge des entstandenen Natriumphosphates $^{11}/_{100}$ erreicht.

Die Bildung von Wagnerit, $3CaOPO_5CaCl$, wird unter diesen Bedingungen nie beobachtet, was sehr erklärlich ist, da dieses Salz durch Kochsalz zersetzt und in Apatit umgewandelt wird, wie man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann. Wenn aber die Menge des dabei entstehenden Chlorcalciums mehr als 0,70 beträgt, so wird die Bildung des

Wagnerits möglich; zwischen dem Chlorcalcium und dem Apatit einerseits, welche sich zu verbinden streben, und andererseits zwischen dem Wagnerit und dem Kochsalz, welches jenen in Apatit und Chlorcalcium zu zersetzen strebt, stellt sich ein Gleichgewicht her. Wenn man also den Apatit immer im Überschuſs anwendet, so wird sich Wagnerit in einem Verhältnis bilden, welches mit der Menge des vorhandenen Chlorcalciums variiert.

Auch Chlorkalium reagiert auf Calciumphosphat unter Bildung von Apatit und Kaliumphosphat. Der Vorgang ist ganz der gleiche wie mit Chlornatrium.

H. Sainte-Claire-Deville und Caron haben in ihrer Abhandlung über den Apatit und den Wagnerit gezeigt, daſs, wenn man Calciumphosphat mit überschüssigem Chlorcalcium behandelt, im allgemeinen kein reiner Apatit entsteht. Es läſst sich leicht konstatieren, daſs das Resultat absolut nur von der Menge des angewendeten Calciumphosphates abhängt; ist diese gering, so erhält man reinen Wagnerit, ist sie groſs, so erhält man nur Apatit. Es bildet sich Wagnerit, wenn das Gewicht des Calciumphosphates $^7/_{100}$ von dem des Chlorcalciums nicht übersteigt. Ist dies gröſser, so bildet sich ein Gemenge von zwei Chlorophosphaten, und wenn das Calciumphosphat mehr als $^{20}/_{100}$ von dem des Chlorcalciums beträgt, so entsteht Apatit allein. Erhitzt man andererseits reinen Apatit mit überschüssigem Chlorcalcium, so erhält man analoge Resultate; wird er in geringer Menge genommen, so verwandelt er sich in Wagnerit; die Umwandlung ist aber nur partiell, wenn sein Gewicht mehr als $^6/_{100}$ von dem des Chlorcalciums beträgt, und diese Resultate erklären sich, wenn man erwägt, daſs der mit Chlorcalcium geschmolzene Wagnerit unter Abscheidung von Apatit zum Teil dissociiert wird, und daſs sich bei jeder betreffenden Temperatur ein besonderes Gleichwicht zwischen dem Chlorcalcium und einer bestimmten Menge Apatit herstellt; wenn das Calciumphosphat diese Grenze überschreitet, so muſs Apatit krystallisieren. (C. r. **94.** 1592—95. [12.*] Juni.)

Gerhard Krüss, Über die *Konstitution von Lösungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1243—49. 12. Juni. [15. Mai.] München.)

W. Spring, Über die *Ausdehnung der Alaune.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1254—57. 12. Juni. [18. Mai.] Lüttich.)

W. Müller-Erzbach, *Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Metalle in ihren Kieselfluorverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1301—3. 12. [3.] Juni.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

L. Pebal, Über die *Anwendung von Elektromagneten zur mechanischen Scheidung von Mineralien.* Mit Rücksicht auf die Mitteilung von Doelter (S. 185) teilt Vf. mit, daſs schon vor zehn Jahren sein damaliger Assistent Gustav Untchj auf seinen Rat zur Abscheidung von Magneteisen aus Basalten die magnetische Anziehung benutzt und in seiner Doktordissertation (1872) beschrieben hat. Der Vf. teilt dies besonders deshalb mit, weil das von ihm eingeschlagene Verfahren vorteilhafter erscheint, als das von Doelter. Letzterer rührt nämlich mit dem Elektromagneten das trockene Gesteinpulver um. Der Vf. suspendiert es in einer indifferenten Flüssigkeit. Was die Versuche Doelter's, „die Anziehungskraft verschiedener Mineralien genau zu bestimmen", anbelangt, so erwähnt Vf., daſs Plücker schon im Jahre 1848 Versuche dieser Art veröffentlicht hat. (Monatsh. f. Chemie. **3.** 222—23. [16.*] März, Graz.)

A. König, *Ein neues Mineral.* Dieses Mineral, welches in die Kategorie der schwefelsauren Wismutsalze gehört, nennt Vf. *Alaskasit.* Es wurde in dem Flüſschen Alaska im Paighkupsievorgebirge in Südwest-Colorado gefunden. Der Alaskasit kommt in dem Flüſschen vereinigt mit grauem Kupfer in einer Gangart von Quarz und Baryt vor. Er wird gewöhnlich in dünnen Blättern mit glatten, zerklüfteten Flächen gefunden. Seine Farbe ist weiſslich bleigrau und hat metallischen Glanz. Seine Härte konnte noch nicht bestimmt werden, da das Mineral im Mörser sehr leicht zerreiblich ist; sein spez. Gewicht ist 6,878. Vor dem Lötrohre zeigt es sich, daſs das Metall Blei, Silber, Wismut und Schwefel enthält. In stark konzentrierter Chlorwasserstoffsäure zersetzt es sich sehr rasch und vollständig. (Österr. Ztschr. **30.** 219. 6. Mai.)

W. N. Hartley, Über den *Rhabdophan.* (Journ. Chem. Soc. **41.** 210—20; C.-Bl. 1882. 151.)

L. Ricciardi, Über die *Zusammensetzung der am 25. Februar 1882 ausgeworfenen Asche des Vesuvs.* Diese Asche wurde am Rande des Kraters gesammelt; sie ist reich an Leucit und Fragmenten von Augit und Magnetit. Sie wird vom Magnet angezogen und giebt beim Befeuchten eine deutlich saure Reaktion. Beim Glühen entwickelt sie Salzsäuredämpfe und erleidet einen Verlust von 1,25 p. c. Mit destilliertem Wasser behandelt, giebt sie 3,13 p. c. ihres Gewichts ab. Die Lösung ist stark sauer, und der lösliche Teil besteht zum gröſsten Teil aus freier Salzsäure, den Chloriden und Sulfaten des Ammoniums

und Aluminiums, des Eisens, Calciums, Magnesiums, Kaliums und Natriums. Mit kalter Salzsäure färbt es sich bei gewöhnlicher Temperatur gelb und erleidet beim Erwärmen ein leichtes Aufbrausen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Mit kaustischem Kali befeuchtet und gelinde erwärmt, läfst sie viel Ammoniak entweichen. Die prozentische Zusammensetzung ist: 47,84 Schwefelsäure, 0,17 Schwefelsäureanhydrid, 1,83 Phosphorsäureanhydrid, 1,32 Chlor, 18,67 Aluminium, 5,07 Eisenoxydul, 4,38 Eisenoxyd, 9,42 Kalk, 3,77 Magnesia, 5,64 Kali, 2,04 Natron. In dieser Asche wurde ebenso wie in allen anderen von dem Vesuv von 1868—1882 ausgeworfenen Substanzen eine merkliche Menge von Phosphorsäureanhydrid gefunden. (C. r. **94**. 1321—22 [8.*] Mai.)

Arthur Smith Woodward, *Vorkommen von Manganoxyd in den Yoredalefelsen von East Cheshire.* (Chem. N. **45**. 241—43. 2. Juni. [4. April.] Manchester Lit. and Phil. Soc.)

E. **Baumann**, *Chemische Untersuchung von Bruchstücken eines von Reuleaux aus Australien mitgebrachten Ameisen- oder Termitennestes.* Die Untersuchung ergab, dafs der innere Bau des Nestes entweder aus Holz oder einer holzähnlichen Substanz hergestellt ist. Dasselbe wird von den Tieren entweder zerkleinert oder in einer anderen Weise derartig verarbeitet und verklebt, dafs keine Struktur des Holzes erhalten bleibt. Was für Flüssigkeit die Tiere dazu verwenden, mufs dahin gestellt bleiben. Die Asche des Nestes hat folgende Zusammensetzung: 33,33 Kieselsäure, 30,55 Kalk, 1,89 Magnesia, 20,14 Eisenoxyd und Thonerde, 4,50 kohlensaure Alkalien, 0,83 Schwefelsäure, 3,41 Phosphorsäure; aufserdem Kohlensäure, deren Menge nicht bestimmt wurde. (Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wissensch. 1882. 422. [20.*] April.)

R. Fresenius, *Chemische Analyse des Mineralwassers des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien.* Das Wasser ist klar, geruchlos, der Geschmack ist erfrischend, mäfsig prickelnd, angenehm kohlensäuerlich, weich, schwach eisenhaltig; Temperatur 8,5° (bei 14° Luftwärme), spez. Gew. 1,00367 bei 22,5°. Der Gehalt in 1000 g Wasser ist:

Bestandteile	Auf einfache Carbonate berechnet	Auf Doppelcarbonate berechnet
Kohlensaures Natron	1,521 213	2,152 184
„ Lithion	0,008 180	0,013 041
„ Ammon	0,000 458	0,000 668
Schwefelsaures Natron	0,459 389	0,459 389
„ Kali	0,052 829	0,052 829
Salpetersaures Natron	0,006 000	0,006 000
Phosphorsaures Natron	0,000 064	0,000 064
Chlornatrium	0,176 658	0,176 658
Bromnatrium	0,000 782	0,000 782
Jodnatrium	0,000 005	0,000 005
Kohlensaurer Kalk	0,304 345	0,438 257
„ Strontian	0,003 405	0,004 421
Kohlensaure Magnesia	0,311 065	0,474 004
Kohlensaures Eisenoxydul	0,004 137	0,005 706
„ Manganoxydul	0,000 619	0,000 856
Kieselsäure	0,030 750	0,030 750
Summa	2,879 899	3,815 614
Kohlensäure, halb gebundene	0,935 715	—
„ völlig freie	1,876 571	1,876 571
Summe aller Bestandteile	5,692 185	5,692 185

Ferner in unwägbarer Menge vorhandene Bestandteile:

Borsäure, an Natron gebunden:	Spur.
Baryt, an Kohlensäure gebunden:	geringe Spur,
Thonerdeverbindungen:	Spur.

Auf Volume berechnet, beträgt bei einer Quellentemperat. von 8,5° und Normalbarometerstand:

a. Die wirklich freie Kohlensäure:

in 1000 ccm Wasser . . . . . . 985,11 ccm,

b. Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

in 1000 ccm Wasser . . . . . . 1476,32 ccm.

Hieran schliefst Vf. eine Vergleichung der Resultate dieser neuen Analyse mit den im Jahre 1866 von W. Valentiner erhaltenen, sowie eine Vergleichung dieses Wassers mit dem anderer, ähnlicher Quellen. (Journ. pr. Chem. **25**. 310—20. Anf. Mai. [März.] Wiesbaden.)

Dieulafait, *Vorkommen von Lithion und Borsäure im toten Meer.* (C. r. **94**. 1352—54. [15.*] Mai.)

E. Ludwig, *Chemische Untersuchung des alkalisch-muriatischen Säuerlings von Apatovac in Kroatien.* 10,000 Teile dieses Wassers enthalten nach der Analyse:

	Das kohlens. Salz als einfaches Carbonat berechnet		Das kohlens. Salz als Doppelcarbonat berechnet
Chlorkalium . . .	0,2140	Chlorkalium . . .	0,2140
Chlornatrium . .	34,2699	Chlornatrium . . .	34,2699
Bromnatrium . . .	0,1018	Bromnatrium . . .	0,1018
Jodnatrium . . .	0,0209	Jodnatrium . . .	0,0209
Kohlensaures Natrium .	29,7086	Lithiumdicarbonat . .	0,0188
„ Lithium .	0,0118	Calciumphosphat . .	0,0153
Phosphorsaures Calcium	0,0153	Strontiumdicarbonat .	0,0032
Kohlensaures Calcium .	1,7564	Bariumdicarbonat . .	0,0018
„ Strontium	0,0025	Magnesiumdicarbonat .	4,5289
„ Barium .	0,0015	Eisendicarbonat . .	0,0280
„ Magnesium	2,9721	Aluminiumoxyd . .	0,0053
„ Eisen .	0,0203	Mangan, Borsäure . .	Spuren
Aluminiumoxyd . .	0,0053	Kieselsäureanhydrid .	0,7692
Mangan, Borsäure . .	Spuren	Freie Kohlensäure . .	10,6315
Kieselsäureanhydrid .	0,7692		69,8696
Halbgebundene Kohlens.	14,6655		
Freie Kohlensäure . .	10,6315		
Sa. der fest. Bestandteile	69,8696		

(Mineralog. und Petrograph. Mitteil. Sep.-Abdr.)

Edward Divers, Über *zwei Meteoriten von Japan.* Diese mögen nach einem auf sie bezüglichen Nachweis vor 150 Jahren gefallen sein. Beide Stücke haben nahezu gleiches Aussehen. Das eine wog 5,6 g, das andere 4,6 g, spez. Gewicht 3,62. Die chemische Analyse ergab einen Gehalt von 17,43 Nickeleisen, 5,91 Schwefeleisen, 32,89 in Salzsäure, lösliche Silicate (Olivin), 43,16 in Salzsäure unlösliche Silicate und 0,61 Chromeisen. (Chem. N. **45**. 216—17; nach einem Vortrag, gehalten in der asiatischen Gesellschaft von Tokio. [9.*] Febr.)

Websky, Über einen *zwischen Nogayá und Concepcion am Uruguayflufs (La Plata-Staaten) im Winter 1880 gefallenen Meteoriten.* Dieser Stein wurde durch Burmeister in Buenos Aires der Berliner Akademie eingesandt. Er gehört zu den seltenen, Kohle haltenden Meteoriten, besteht aus einer dunkelgrauen, wenig schimmernden, mürben Masse, welche kein sichtbares Meteoreisen enthält, sondern nur reichlich eingestreute hellgraue, runde Körner zeigt, neben denen sparsam solche von mattem Metallglanz und grünlichgelber Farbe auftreten; in dieser Grundmasse sind gerundete Brocken einer etwas weniger dunkelgrauen, dichten Substanz von gleichfalls erdiger Beschaffenheit eingeknetet, die frei von Einsprenglingen sind. Er war beim Transport in zwei Stücke gebrochen, von denen das gröfsere 1239 g, das kleinere 974 g wog. (Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wissensch. 1882. 395. [13.*] April.)

7. Analytische Chemie.

Alex Müller, *Stärkelösung für Jodreaktion.* Bekanntlich quillt Stärke schnell auf, wenn sie mit starker Ätzalkalilauge verrieben wird. Durch Verdünnung mit Wasser erhält man daraus eine Lösung, welche allmählich ganz klar wird und Jahre lang sich hält. Bei dem Gebrauch hat man nur dafür zu sorgen, dafs die Probeflüssigkeit einen geringen Säureüberschufs enthält. Mit solcher Lösung erzeugte Jodstärkelösungen sind vollkommen klar und sehr haltbar, so dafs sie der Komplementärkolorimetrie unterworfen werden können. Ihre Farbennüance macht sie überdies geeignet, bei Lampenlicht analysiert zu werden. (L. V.-St. **27**. 340. April.)

V. B. Drewsen, Über *Abkömmlinge der p-Nitrozimtsäure.* Zimtsäure wurde nach

der Methode von BEILSTEIN und KUHLBERG nitriert und zur Trennung der p- und o-Nitrosäure die Masse nach dem Trocknen in absolutem Alkohol suspendiert und ein rascher Salzsäurestrom hineingeleitet. Man erhielt auf diese Weise den p-Äther in schönen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 138—139°. Durch Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser wurde die freie p-Nitrozimtsäure, deren Schmelzpunkt 288° ist, erhalten. Diese giebt beim Behandeln mit gasförmigem oder flüssigem Brom ein Dibromid, indem 1 Mol. Brom in die Seitenkette eintritt. Dieses wird durch alkoholische Kalilauge in p-Nitrophenylpropiolsäure übergeführt. Auch der p-Nitrozimtsäureäthyläther addiert Brom ebenso glatt wie die freie Säure. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali erhielt man aus ihm ebenfalls p-Nitrophenylpropiolsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_4—NO_2—CHBr—CHBr—COOH + 2KOH = C_6H_4—NO_2—C{\equiv}C—COOH + 2KBr + 2H_2O.$$

Von dieser wurde das Ag-, Ca-, Ba-Salz und das Dibromid dargestellt. Vf. gewann ferner das p-Nitrophenylacetylen, das p-Nitroacetophenon und das p-Amidoacetophenon. (LIEB. Ann. **212**. 150—65. München.)

Th. Weyl, Über die *Darstellung von metallischem Kupfer für die Elementaranalyse.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1139—40. 22. [27.] Mai. Erlangen.)

G. Vortmann, *Zur Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1106. 22. [12.] Mai.)

Aug. Belohoubek, *Empfindlichkeit der Preyer'schen Reaktion.* Nach Vf.'s Versuchen ist die Destillationsprobe (Berlinerblaureaktion) bei der forensischen Untersuchung auf Cyanverbindungen empfindlicher als die Reaktion PREYER'S, letztere somit als Vorprobe mit Vorsicht zu gebrauchen. (Casop. cesk. lékárn. **1**. 48—49. Prag. Mai 1882.)

A. Stutzer, *Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Proteïnstickstoffs und Trennung der Proteïnstoffe von anderen in Nahrungsmitteln etc. vorkommenden Stickstoffverbindungen.* (Journ. f. Landwirtschaft. 1880. 103. 195. 432; 1881. 473; Pharm. C.-H. **23**. 271—77. 15. Juni.)

F. J. Lloyd, Über die *Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 306—314; C.-Bl. 1882. 410.)

Lecoq de Boisbaudran, *Abscheidung des Galliums.* Um das Gallium vom Beryllium zu trennen, verfährt man genau so, wie Vf. für die Trennung von Aluminium und Chrom angegeben hat, d. h. man fällt das Gallium entweder durch gelbes Blutlaugensalz aus starker salzsaurer Lösung oder durch Niederreifsen mittels metallischer Sulfide, unter denen sich das des Arsens am besten eignet. Auch die Trennung von den Oxyden des Cers, Lanthans, Didyms, Samariums, Yttriums, Erbiums, Holmiums und Thuliums kann nach drei Methoden geschehen, welche auf der Anwendung von Kali, resp. Kaliumeisencyanür und Schwefelarsen beruhen.

Bezüglich näherer Angaben hierüber, sowie über die Trennung von Eisen und Thor ist auf das Original zu verweisen. (C. r. **94**. 1439—42. [29.*] Mai.)

Lecoq de Boisbaudran, Über die *Abscheidung des Galliums.* Vf. beschreibt die Trennung des Galliums von Zirkon, Mangan und Zink. (C. r. **94**. 1625—29. [19.*] Juni.)

Hampe, *elektrolytische Bleifällung nach Keith's Verfahren.* KEITH'S Prozefs, Elektrolyse einer Bleisalzlösung zwischen Anoden aus Werkblei und Kathoden aus Walzblei oder Kupferblech, Abscheidung von mehr oder weniger reinem Blei an letzteren und Zurücklassen von Silber und der Hauptmenge der Verunreinigungen als Schlamm, hat nach HAMPE geringe Aussicht auf technische Verwendung, während die elektrolytische Kupferfällung einer grofsen Zukunft entgegengeht. Als ungünstig bei KEITH'S Prozefs sind zu bezeichnen die Abscheidung des Bleies in nicht kohärenter Form in Gestalt von Spiefsen und Blättern, welche sich weiter hin verbreiten und eine metallische Leitung zwischen den Anoden bilden können, wenn diese nicht weit auseinander stehen, wodurch ein unverhältnismäfsig grofser Teil der Arbeitskraft des Stromes verloren geht, wenn man nicht die grofse Entfernung der Elektroden durch eine entsprechende Vergröfserung ihrer Oberfläche ausgleicht, was jedoch einen erhöhten Aufwand an Blei, Gefäfsen und Laugen bedingt und die Kosten vermehrt. Letzteres ist auch der Fall durch das Erfordernis eines Zusammenpressens des leicht oxydierbaren voluminösen Fällbleies, welches zuweilen noch ein Umschmelzen erfordert, sowie die mit der Entnahme des Silberschlammes aus den die Anoden umgebenden Mousselinsäcken und die mit der weiteren Entsilberung desselben verbundenen Arbeiten. Zudem ist das erfolgende Blei nicht rein. (Preufs. Ztschr. **30**. 81; B.-H. Z. **41**. 126—27. 31. März.)

Anton Orlowski, *Methoden zum Nachweis von Kupferoxydul neben Kupferoxyd und anderen Metalloxyden.* Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, eine kleine Menge Schwefelmilch zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Ein dann erfolgender

Niedergang der blaſsgelben Farbe des Schwefels in schwarz zeigt die Gegenwart von Kupferoxydul in der Lösung an. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 215—16. April. Neu-Alexandria.)

P. Casamajor, *Volumetrische Bestimmung von Kupfer, Blei und Silber.* Bei der volumetrischen Bestimmung des Kupfers durch Fällung seiner ammonikalischen Lösung mit Schwefelnatrium ist der Endpunkt der Reaktion schwer zu erkennen, weil die braune Farbe des Kupfersulfides das Verschwinden der blauen Färbung verdeckt. Vf. wendet zum Auflösen des Kupfersalzes eine Lösung von alkalischen Tartraten in kaustischem Natron an und erhält so eine Flüssigkeit, welche der FEHLING'schen Lösung analog ist. Man löst zu diesem Zwecke 173 g Seignettesalz in 480 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,14 und verdünnt das Ganze auf 1 l mit Wasser. Die alkalische Lösung wird der Kupferlösung in geringem Überschuſs zugesetzt, so daſs eine tiefblaue Flüssigkeit entsteht. Diese wird in einer Porzellanschale erhitzt, so daſs sie nahezu siedet. Hierauf läſst man die titrierte Schwefelnatriumlösung einflieſsen, bis kein Niederschlag mehr erscheint. Die Operation ist hier weit sicherer, weil das gebildete Schwefelkupfer sich beim Umrühren zu einem groben Gerinnsel zusammenballt, welches in der völlig klaren Flüssigkeit schwimmt und sich bald zu Boden setzt. Auf diese Weise läſst sich mit groſser Schärfe erkennen, ob durch Zusatz neuer Mengen Schwefelnatrium ein Niederschlag entsteht oder nicht. Selbst die geringste Spur Kupfersulfid ist noch, wenn man gegen die weiſse Wand der Porzellanschale durch die Flüssigkeit blickt, sehr deutlich wahrnehmbar, und das Ende der Reaktion ist bis auf einen Tropfen genau festzustellen. Der Vf. fand, daſs man mit einer Flüssigkeit, welche in 30000 ccm 1 g Kupfer enthält, auf Zusatz eines Tropfens des Reagens noch eine deutlich wahrnehmbare braune Färbung erhält.

Auch für die volumetrische Bestimmung des Bleies ist diese Methode anzuwenden, da sich das Bleisulfid leicht in der Tartratlösung löst; das Schwefelblei wird ganz unter denselben Erscheinungen gefällt wie das Schwefelkupfer, und der Endpunkt der Reaktion ist ebenso bestimmt. Da Bleisulfat durch Alkohol von 60 p. c. unlöslich ist, so läſst sich das Blei hierdurch leicht von anderen Metallen trennen und kann dann, indem man den Niederschlag mit Tartratlösung in der angegebenen Weise behandelt, titriert werden.

Endlich kann man diese Methode auch zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzen, wenn man dieselbe mit Blei fällt und den Niederschlag ebenso behandelt.

Da das Kupfer durch Sulfocyankalium von anderen Metallen getrennt werden kann (RIVOT's Prozeſs), und dieser Niederschlag in Salpetersäure löslich ist, so braucht man der letzteren Lösung nur die Tratratlösung hinzuzusetzen, um das Kupfer nach seiner Trennung sogleich volumetrisch zu bestimmen. Auch das durch Zuckerlösung reduzierte Kupferoxydul läſst sich in dieser Weise behandeln, nachdem man es zuvor in Salpetersäure gelöst hat. Endlich ist der Prozeſs in dieser Form auch zur Bestimmung der Glykose und des Rohrzuckers anwendbar.

In bezug auf die Bestimmung des Silbers als Chlorsilber findet Vf. eine ähnliche Verschärfung der Endreaktion, indem er die Fällung der Silberlösung mittels Chlornatrium in einer Schale aus schwarzem Glase oder einer äuſserlich durch Beruſsung geschwärzten Schale vornimmt. Die geeignetste Temperatur ist 65°. Das Chlorsilber ballt sich dann ebenfalls zu einem Gerinnsel zusammen, welches sich vollständig von der klaren Flüssigkeit trennt, und die Entstehung eines weiſsen Niederschlages, selbst in geringster Menge ist, wenn man durch die klare Flüssigkeit gegen die schwarze Gefäſswand blickt, mit groſser Schärfe wahrzunehmen. (Chem. N. **45**. 167—68. 21. April).

Edwin Johanson, *Beschleunigte Verbrennung der Kohle.* Sobald die organische Substanz verkohlt, und die Kohle glühend geworden ist, hebt man den Tiegel vom Feuer und läſst ihn bedeutend abkühlen, jedenfalls so, daſs die Kohle nicht mehr in demselben glimmt, dann glüht man wieder und wiederholt diese Prozedur mehrmals. Die hierdurch bewirkte Beschleunigung der Verbrennung erklärt sich Vf. dadurch, daſs die Kohle beim Abkühlen in ihren Poren Sauerstoff aus der Luft absorbiert, der dann wesentlich zur Verbrennung beiträgt. (Pharm. Zschr. f. Russl. **21**. 122—123. 14. Febr.)

Worm Müller, Über das *Verhalten der Harnsäure zu Kupferoxyd und Alkali.* Die Versuche wurden mit saurem harnsauren Kali angestellt, daſs sich bei 40° in hinreichender Menge auflöst; in Lösung von 1 p. m. etwa entsprechend den Verhältnissen des Harns. 1. Eine stark mit Kalihydrat versetzte Lösung von Harnsäure ist im stande, Kupferhydrat in Lösung zu halten. 1 Mol. Harnsäure hält mit Hilfe von 4 bis 8 Mol. Kalihydrat 1 Mol. Kupferhydrat in Lösung, mit Hilfe von 10 bis 11 Mol. $1^1/_2$ Mol., bei Anwendung eines Überschusses von starker Kalilauge 3 bis 4 Mol. 2. 1 Mol. Harnsäure kann 2 Mol. Kupferoxyd zu Oxydul reduzieren. Enthält die Flüssigkeit weniger Kupferoxyd, als diesem Verhältnis entspricht, so mischt sich dem Oxydul harnsaures Kupferoxydul bei. Besser gelingt die Reduktion mit FEHLING'scher Lösung. Hier ist bei Siedehitze die Reaktion auch empfindlicher, wie Natronlauge und Kupfersulfat, bei 60—70° ist dagegen umgekehrt die TROMMER'sche Probe genauer. Die Grenze der Reaktion scheint bei An-

wendung FEHLING'scher Lösung bei 0,0075 p. c. saurem harnsauren Kali zu liegen. Die Harnsäure kann den Nachweis des Zuckers stören, indem das gebildete Kupferoxydul unter Umständen mehr oder weniger in Lösung gehalten wird, nämlich wenn man eine verhältnismäfsig geringe Menge $CuSO_4$ anwendet, und der Zuckergehalt gering ist. Um sich bei der Anwendung von Harn vor Verwechselung von Harnsäure und Zucker zu schützen, kann man die Harnsäure durch Filtrieren durch Kohle oder durch Salzsäurezusatz entfernen, oder auch andererseits den Zucker durch Hefe zerstören und untersuchen, ob die Kupferreaktion dadurch nicht geändert wird. (PFÜGER's Archiv **27**. 22; Med. C. Bl. **20**. 316—317. 29. April.)

Worm Müller, Über das *Verhalten des Kreatinins zu Kupferoxyd und Kali.* In Übereinstimmung mit früheren Angaben bestätigt Vf., dafs das Kreatinin Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduziert, jedoch erst bei längerem Erwärmen. Das Kupferoxydul bleibt in der Regel gelöst, bei längerem Erhitzen aber auf 90—100°, und wenn Kupferoxyd im Überschusse vorhanden, kann es als Kupferoxydulhydrat gefällt werden. Diese lösende Eigenschaft des Kreatinins wirkt unter Umständen auch störend gegenüber der durch Traubenzucker bewirkten Reduktion. Bei 8 Mol. Kreatinin auf 1 Mol. Traubenzucker kann die Oxydulausscheidung ganz ausbleiben; dieses geschieht um so leichter, je geringer die Konzentration der Zuckerlösung ist. (PFÜGER's Archiv **27**. 59; Med. C. Bl. **20**. 317. 29. April.)

Worm Müller, Über das *Verhalten des menschlichen Harns dem Kupferoxyd und Alkalien gegenüber.* Die zuckerhaltige, mit Kupfersulfat versetzte Flüssigkeit wird für sich erhitzt und ebenso Normalkalilauge. Dann werden die Flüssigkeiten gemischt und sich selbst überlassen. Die Menge der Kupferlösung mufs dem voraussichtlichen Zuckergehalt angepafst, resp. ausprobiert werden. Zu 5 ccm zuckerhaltigen Harns von 0,1, 0,05 und 0,025 p. c. Zuckergehalt nahm Vf. 2,5, resp. 2, resp. 1,5 ccm Kupfervitriollösung von 2,5 p. c. und 2 bis 3 ccm Normalkalilauge. Aber auch in dieser Form erklärt Vf. selbst die Probe für nicht ganz zuverlässig, wo es sich um kleine Zuckermengen handelt. (PFÜGER's Arch. **27**. 87; Med. C. Bl. **20**. 317. 29. April.)

R. C. Woodcock, *Benutzung der Leimgallerte zur Dialyse.* DUPRÉ (**80**. 551) benutzte Würfel aus Leimgallerte zur Nachweisung fremder Farbstoffe im Wein. Vf. teilt Versuche mit, welche zeigen, dafs dieselben auch zur Auffindung von Giften dienen können. Er wählte sich eine Lösung von Suppenextrakt, welche er mit Reis und Macaroni kochte und dann mit etwas Pepsin und Pankreatin und einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure einige Zeit bei 90° digerierte und nach dem Abkühlen filtrierte. Das Filtrat wurde mit 0,5 g Strychnin versetzt und auf 10 l verdünnt. 5 g dieser Mischung (enthaltend 0,25 mg Strychnin) wurden mit 2500 ccm Wasser versetzt und ein Gelatinewürfel in die Lösung gelegt. Letzterer war aus einer sechsprozentigen Gelatinegallerte geschnitten, und seine Seitenlänge betrug $1^1/_4$". Nach sechs Stunden langen Verweilen in der Lösung war der Würfel ein wenig geschwollen, aber sonst vollständig intakt. Nach Abgiefsen der Lösung wurde der Würfel mit destilliertem Wasser gewaschen, in einem Becherglase im Wasserbad geschmolzen und die Flüssigkeit soweit konzentriert, dafs beim Umschütteln an der Oberfläche ein Schaum entstand. Nach dem Abkühlen versetzte man die konzentrierte Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Alkohol, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Gelatine entstand, und vervollständigte dann die Ausfällung durch Zusatz von Äther. Beim Umrühren ballte sich der Gelatineniederschlag zu einer Masse zusammen, so dafs die Flüssigkeit ohne Filtration klar abgegossen werden konnte. Sie wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, acht Stunden lang auf 60° erhitzt, dann mit etwas Wasser versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde mit starkem Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms in einer Porzellanschale fügte man zu dem möglichst gut verteilten Rückstand einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und machte die Probe auf Strychnin mit Kaliumdichromat. Die Reaktion war sehr deutlich. (Chem. N. **45**. 79—80. 24. Febr.)

C. Krauch und **W. v. d. Becke,** Über die *Holzfaserbestimmung und ihre Mängel.* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 387—400 u. fgde. April. Münster.)

W. Lenz, *Aloereaktionen.* Ztschr. anal. Chem. **21**. 220—28. April. Münster.)

Aug. Belohoubek, *Prüfung ätherischer Öle.* Zur Unterscheidung frischer ätherischer Öle von alten empfiehlt Vf. Zusatz von Petroläther, worin sich frische Öle leicht und vollständig lösen (mischen), während alte Öle eine Trübung (Harzausscheidung) eintreten lassen. (Casop. česk. lékárn. **1**. 47—48. Prag. Mai.)

Leo Liebermann, Über den *Nachweis der schwefligen Säure im Weine und anderen Flüssigkeiten.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 439—41. 13. März. [22. Febr.] Budapest.)

F. Jean, Über die *mafsanalytische Bestimmung des Tannins und der Önogallussäure im Wein.* (C. r. **94**. 735—36. [13.*] März.)

Alb. P. Prescott, *Bestimmung der Alkaloide durch Kaliumquecksilberjodid.* (Chem. N. **45.** 114—15 und 123—25. 17. u. 24. März.)

L. Roesler, Mitteilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Kloster Neuburg bei Wien. Inhalt: 1. *Die Methoden der Weinuntersuchung* mit besonderer Berücksichtigung der Verfälschungen des Weines. 2. *Die Methoden der Alkoholbestimmung in weingeistigen Flüssigkeiten,* von P. Haas. (Wien, k. k. Hofbuchhandlung von Wilh. Freitag 1882.)

J. Nessler und **M. Barth,** *Beiträge zur Weinanalyse.* (Ztschr. anal. Chem. **21.** 198—203. April.)

Carl Amthor, Über die *Sicherheit der Berthelot-Fleurieu'schen Methode zur Bestimmung des Weinsteines und der Weinsäure.* (Ztschr. anal. Chem. **21.** 195—97. April [31. Aug. 1881.] Straſsburg.)

Eugen Borgmann, *Zur Glycerinbestimmung in Süſsweinen.* Eine Modifikation der Reichardt'schen Methode für den Fall, daſs der Wein neben dem Glycerin noch viel unvergorenen Zucker enthält. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 239—40. April.)

J. E. de Vrij, *Bestimmung der Alkaloide der Chinarinde.* (Journ. Pharm. Chim. [5.] **5.** 500—4. Mai.)

Thomas S. Gladding, *Quantitative Trennung von Harzen und Fetten.* Man schüttelt 0,5 g des harzhaltigen Fettes mit einigen Kubikzentimetern 95 prozentigen Alkohols, bis die freien Fettsäuren und das Harz gelöst sind, setzt dann einen Tropfen Phenolphtalein hinzu und sättigt unter tropfenweisem Zusatze mit Kalilauge, bis die charakteristische tiefrote Färbung auftritt. Dann setzt man noch ein oder zwei Tropfen Kali hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Siedepunkte des Alkohols bis zur vollständigen Verseifung der Fette. Die Flasche wird dann lose verkorkt und nach dem Erkalten ihr Inhalt in einen graduierten Cylinder von 100 ccm mit Äther hineingespült, worauf man den Cylinder bis zur Marke mit Äther füllt. Nach dem Zustöpseln wird tüchtig geschüttelt. Nun macht man etwa 1 g Silbernitrat zu höchst feinem Pulver und bringt dieses in den Cylinder, worauf man wiederum 10—15 Minuten lang heftig schüttelt und den gebildeten Niederschlag von Silberstearat und -oleat absetzen läſst. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit werden 50—70 ccm herausgenommen und in einen zweiten 100 ccm-Cylinder gebracht, wobei man, wenn nötig, filtriert. Man setzt nun noch eine kleine Menge fein pulverisiertes Silber hinzu, um zu sehen, ob alles Stearat und Oleat gefällt ist. Entsteht kein flockiger Niederschlag mehr, so ist dies der Fall. Dieser Lösung setzt man dann 20 ccm verdünnte Salzsäure (1 Salzsäure : 2 Wasser) zu und schüttelt tüchtig bis zur vollständigen Zersetzung des Silbersalzes. Nach dem Absetzen des Chlorsilbers nimmt man einen aliquoten Teil der klaren Ätherlösung heraus und verdampft dieselbe in einem Wasserbade zur Trockene. Der Rückstand ist Harz, gemischt mit einer Spur von Oleïnsäure. Im Originale sind an diese Mitteilungen analytische Belege geknüpft, welche die Brauchbarkeit der Methoden zeigen. (Amer. Chem. Journ. **3.** 416—19. Febr.)

Über die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen,

von

Dr. G. Brügelmann.

Entgegen der ursprünglichen Ansicht, vom regulären Systeme abgesehen, könnten verschiedene Körper niemals in derselben Form krystallisieren (Haüy), hatte man schon zu Ende des vorigen und namentlich zu Anfang unseres Jahrh. (J. W. Fuchs, „Vikarierende Bestandteile" 1815) Verbindungen kennen gelernt, welche bei verschiedener Zusammensetzung nicht nur dieselbe oder eine ähnliche Krystallform haben, sondern auch die Fähigkeit des Zusammenkrystallisierens besitzen. Während man aber dieses Zusammenkrystallisieren damals als eine Folge gewisser Verbindungen ansah, selbst bei Einwirkung kleiner Mengen die mit ihnen Mischkrystalle bildenden zur Annahme ihrer eigenen Krystallform zu veranlassen, folgerte G. Mitscherlich 1819—1821, nachdem er gleiche Form und besonders das Zusammenkrystallisieren (isomorphe Mischungen) nur für „Verbindungen mit gleicher Anzahl auf gleiche Art verbundener Atome" (atomistisch analog konstituierte) bestätigt gefunden, ausschlieſslich eben diesen komme gleiche Form zu

(Isomorphie). Er fand außerdem ebenfalls 1821, daß eine und dieselbe Verbindung zwei Formen anzunehmen vermag (Dimorphie). F. Wöhler zeigte sodann 1832, daß zwei Verbindungen in je zwei verschiedenen, aber untereinander gleichen Formenpaaren auftreten können (Isodimorphie), worauf weiterhin nicht nur eine Vermehrung der Beispiele von Di-, Iso- und Isodimorphie, wie die Auffindung von trimorphen und überhaupt heteromorphen, sondern sogar Fälle von Zusammenkrystallisieren atomistisch ganz verschieden konstituierter Verbindungen erfolgte*. Obwohl nun eine solche Entwickelung des Sachverhaltes mehr und mehr die Erkenntnis nahelegte, die Krystallform möchte wohl nicht einmal in der wenn auch schon etwas weiteren Grenzen Rechnung tragenden, doch immerhin noch sehr naheliegenden Abhängigkeit von der chemischen Konstitution stehen, wie sie Mitscherlich und seine Nachfolger annehmen, hielt man an der Lehre von der Isomorphie doch bis heute unerschütterlich fest, indem man gegen die Lehre sprechende Erscheinungen entweder als Ausnahmen hinstellte, oder aber Erklärungs- und Erweiterungsversuche vornahm, welche den Gegenstand indes nicht nur in keiner Weise förderten, sondern nach und nach immer mehr verwickelten.

Wenn man, von dem obersten Grundsatze aller Naturbetrachtung, demzufolge sämtliche Eigenschaften eines Körpers in einer gewissen Abhängigkeit voneinander stehen, ausgehend, einerseits auch von vornherein zugestehen muß, daß die chemischen und krystallographischen hiervon keine Ausnahme machen werden — man denke z. B. an P. Groth's Morphotropie — so ist dennoch diese Abhängigkeit in der von Mitscherlich und seinen Nachfolgern behaupteten direkten Weise keineswegs nachweisbar.

Aus Nachfolgendem, sowie auf Grund der schon seit früher bekannten und eingangs angedeuteten Beobachtungen, welche zusammengenommen eine Verallgemeinerung der unten aufgestellten Gesichtspunkte wohl rechtfertigen, ergiebt sich vielmehr, daß *Verbindungen jeder Art, also auch der ungleichartigsten atomistischen Konstitution, doch dieselbe Krystallform annehmen können, dergestalt, daß es* — was man auch bisher mit recht als das Hauptmerkmal gleicher krystallographischer Natur betrachtet hat — *gelingt, solche Verbindungen nach Maßgabe gleicher Verhältnisse für den Übergang aus dem flüssigen oder gasförmigen in den festen Zustand in veränderlichen Mengen zusammenkrystallisieren zu lassen*** (Mischkrystalle). Spezieller gefaßt, ist also nachzuweisen, daß bei der Krystallisation aus Lösungen — gleichviel, ob aus gewöhnlichen Flüssigkeiten, oder aus Schmelzen, oder aus übersättigten Flüssigkeiten — das Zusammenkrystallisieren vor sich geht nach Maßgabe der Löslichkeit und gleichzeitigen Abscheidung, daß zweitens, wenn die Krystallisation erfolgt durch Erstarren von Schmelzgemischen, dasselbe vor sich geht nach Maßgabe gleicher Erstarrungstemperatur, und daß drittens endlich, wenn die Krystallisation erfolgt aus dem gasförmigen Zustande, bei Sublimationen also, dasselbe vor sich geht nach Maßgabe gleicher Kondensationstemperatur.

Sind diese Momente aber wirklich das Bedingende, so ist in derselben Masse — vorausgesetzt natürlich, dieselbe verhalte sich, was in besonderen Fällen wohl möglich, nicht in demselben Augenblicke an verschiedenen Stellen physikalisch ver-

---

* Beispiele des Zusammenkrystallisierens atomistisch ungleich konstituierter, sowohl künstlich dargestellter wie natürlich vorkommender Verbindungen finden sich u. a. in C. F. Naumann's Elementen der Mineralogie, 10. Aufl. von F. Zirkel, S. 195, und in Buff, Kopp und Zamminer's Lehrb. d. phys. u. theoret. Chem. 2. Aufl. Abt. II. S. 150 ff. Vgl. auch H. Kopp, Ber. Chem. Ges. 15. 1653, und besonders dessen inhaltreiche Abhandlung ebendas. 12. 868.

** Die Größe der spezifischen (Atom-)Volume kommt beim Zusammenkrystallisieren in keiner Weise in Betracht.

schieden — *niemals ein gleichzeitiges aber getrenntes Krystallisieren verschiedener Verbindungen denkbar, und in der That konnte ein solches auch bei besonders angestellten Versuchen keinmal konstatiert werden.* Die Neigung zum Zusammenkrystallisieren ist also vorhanden, dasselbe kann aber, wie leicht ersichtlich, unter allen Umständen nur dann erfolgen, wenn die eben entwickelten Bedingungen erfüllt sind.

Soweit das Thatsächliche, welches zunächst die schon früher gemachte Annahme der Existenz besonderer Krystallmoleküle nicht wenig an Wahrscheinlichkeit gewinnen läfst, insofern nun eine ansehnliche Zahl der verschiedenartigsten Beispiele zeigt, dafs sich die einen krystallaufbauenden Partikel unbeachtet ihrer chemischen Natur nach eigenen Gesetzen in der mannigfaltigsten Weise vertreten können. In dieser *Äquivalenz der Krystallmoleküle* — will man anders eine Erklärung versuchen und überhaupt Moleküle gelten lassen — liegt auch vielleicht die eigentliche Ursache des Zusammenkrystallisierens, denn die aufgestellten physikalischen Bedingungen können nicht als die Ursache, sondern nur als ein Mafsstab betrachtet werden, der es gestattet, sich mit Leichtigkeit in dem weiten Gebiete zu orientieren. Da aufserdem einerseits kein Grund vorliegt, die bisherige Annahme, denjenigen Substanzen, die einen gemischten Krystal bilden, könne unter geeigneten Umständen dieselbe Form auch im isolierten Zustande zukommen, fallen zu lassen, da andererseits die Beispiele des Zusammenkrystallisierens, den neuen Gesichtspunkten entsprechend, die grofsartigste Mannigfaltigkeit voraussehen lassen, so ergiebt sich im allgemeinen, dafs die Elasticität einer Verbindung, in den verschiedensten Formen aufzutreten, viel gröfser ist, als man bisher vermuten konnte, und im besonderen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, dafs Verbindungen zu finden sein werden, welche unabhängig von ihrer chemischen Natur unter den genannten physikalischen Bedingungen mit gewissen anderen nach veränderlichen Verhältnissen in den verschiedensten Formen — vermutlich in allen Systemen, während der rein geometrische Flächenhabitus dabei in den Hintergrund treten würde — zusammen zu krystallisieren vermögen.

Aus der Zahl der mit Lösungen und Schmelzen anorganischer Verbindungen bereits vorgenommenen Versuche hebe ich nachstehend diejenigen hervor, welche infolge ihres schönen Gelingens besonders geeignet sind, das Gesagte zu veranschaulichen und zu kontrolieren *.

Sublimationsversuche und Versuche mit übersättigten Lösungen **, mit organischen, sowie mit Gemischen anorganischer und organischer Verbindungen haben ebenfalls zu anscheinend brauchbaren Resultaten geführt; sie sind jedoch an dieser Stelle noch nicht erwähnt, weil sie auf ihre Gültigkeit wegen der bei ihnen viel weniger gut ausgefallenen Krystallisation noch schärfer geprüft werden müssen; sie lassen die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen schon durchblicken, ohne sie indessen direkt greifbar darzubieten.

Die Zusammenstellungen sind folgende:

Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5aq$)	und zweifach chromsaures Kali ($K_2Cr_2O_7$)
„ „	und Kobaltchlorür ($CoCl_2 + 6aq$)
Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7aq$)	und „ „
Borax ($Na_2B_4O_7 + 10aq$)	und chlorsaures Kali ($KClO_3$).

Aufserdem wurde chlorsaures Kali ($KClO_3$), etwa 30 g, während kurzer Zeit für sich im Platintiegel so geschmolzen, dafs schon Zersetzung eintrat; nach dem

* Vergl. hierzu meine Mitteilung: Krystallisationsversuche als Beispiele für BERTHOLLET's Lehre von der Verwandtschaft (S. 527 und 528).

** Übersättigte Lösungen verschiedener Körper lassen sich, wenigstens oft, mischen, ohne zu erstarren, obwohl ein Teil der gelösten Masse meist dabei zur Abscheidung gelangt; die so erhaltenen Flüssigkeiten besitzen noch die Fähigkeit des plötzlichen Festwerdens.

Erkalten enthielt die Schmelze also $KClO_4$ und KCl nebst Zwischenstufen, und zeigte eine weit schönere Krystallisation, als das reine, vorher geschmolzene Salz.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise:

Die Lösungen wurden stets kalt gesättigt*, sowie in Portionen von 25 bis 100 ccm der freiwilligen Verdampfung** überlassen; das weitere Verfahren war so, dafs entweder von einer und derselben nach gleichen Volumen gemischten Lösung Fraktionen entnommen wurden, welche die allmählich vor sich gehende Entwickelung des Vorganges kenntlich machten, oder so, dafs von anfang an Mischungen nach verschiedenen Verhältnissen angesetzt und beobachtet, oder drittens endlich so, dafs auf die Krystalle der einen die kalt gesättigte Lösung der anderen aufgegossen wurde, nachdem diese zuvor mit der jene Krystalle bildenden anderen Verbindung ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt worden waren. Alle drei Wege führen, wie ohne weiteres einzusehen, im wesentlichen zu demselben Ziele, der letzte indessen, der das sogen. Überwachsen (Schichtkrystalle) betrifft***, aber, wie sich sogleich ergeben wird, seiner Natur nach nicht immer ausführbar ist, zeigt, was man früher schon bei atomistisch gleich konstituierten Verbindungen beobachtet hat, dafs dasselbe nur dann in ganz reiner Weise zum Ausdruck kommen kann, wenn einmal die überstehende Lösung von der Substanz der unter ihr befindlichen Krystalle nichts aufzunehmen vermag, denn sonst entstehen sogen. „zerfressene“ Krystalle, die ihre Form, infolge noch unbekannter krystallogenetischer Eigentümlichkeiten nicht immer wieder vervollständigen können, und wenn das anderemal die Krystallform der übergossenen und der unter den obwaltenden Verhältnissen aus der Lösung anschiefsenden Krystalle dieselbe ist, denn sonst setzen sich diese in anderer Form für sich ab. Die von Marx gemachte Wahrnehmung, dafs ein hexagonales Spaltungsstück von Kalkspat in einer kalt gesättigten Natronsalpeterlösung unter Beibehaltung seiner Form fortwachsen kann, liefert hierfür, denn Natronsalpeter krystallisiert ebenfalls hexagonal, ein schönes Beispiel, dem ich das weitere des Überwachsens von asymmetrischem Kupfervitriol mit ebenfalls asymmetrischem, zweifach chromsaurem Kali, oder vielmehr einer Mischung beider Salze, hinzufüge.

Zu beachten ist übrigens bei allen Versuchen, dafs die für eine Verbindung festgestellte Löslichkeitskurve durch Auflösung einer weiteren Verbindung in derselben Flüssigkeit bekanntlich meistens geändert wird, und dafs man daher bei neuen Mischungen auf das Zusammenkrystallisieren nie von vornherein mit Sicherheit schliefsen kann; ähnliche Verhältnisse der gegenseitigen Beeinflussung sind längst auch für geschmolzene Verbindungen nachgewiesen und bestehen auch wohl für Sublimationen.

Auf die sich aus den angeführten Beispielen des Zusammenkrystallisierens ergebenden neuen Fälle von Isomorphie soll vorerst nicht näher eingegangen werden, da es sich zunächst vor allem um die Sicherstellung und Verallgemeinerung des Hauptfaktums, der Möglichkeit des Zusammenkrystallisierens atomistisch ungleich konstituierter Verbindungen auf Grund der entwickelten Bedingungen handelt; nur soviel sei darüber schon bemerkt, dafs die erhaltenen Krystalle, was man auch

* Mischungen erwärmter und konzentrierterer Lösungen geben andere Resultate; über solche Versuche soll später berichtet werden. Sie verdienen besondere Beachtung, weil sie mit den im kalt gesättigten Zustande angestellten verglichen, besonders geeignet sind, den Einflufs „der Löslichkeit und gleichzeitigen Abscheidung“ auf das Zusammenkrystallisieren zu veranschaulichen.

** Unter dem Exsiccator wurden nur die schwer eintrocknenden Mischungen, zumal die kobaltchlorürhaltigen — Kobaltchlorür ist etwas zerfliefslich — gegen den Schlufs des Versuches hin angesetzt.

*** Vgl. auch Kopp, Ber. Chem. Ges. **15**. 1653, und besonders dessen Abhandl. ebend. **12**. 868.

früher schon an isomorphen Mischungen atomistisch gleich konstituierter Verbindungen gefunden hat, in bezug auf Gröſse und gute Entwickelung teils die Komponenten übertreffen, teils hinter denselben zurückbleiben, und daſs sie durchschnittlich von einfacherem Habitus als diese sind *.

Die Versuche wurden absichtlich fast durchgängig mit gefärbten Verbindungen angestellt; dieselben lieferten Krystalle, welche infolge ihrer mannigfaltigen, oft in verschiedenen Regionen desselben Exemplares deutlich wechselnden Färbungen schon durch den Augenschein sofort zeigten, daſs dabei von chemischer Bindung keine Rede sein kann **. Die beobachteten Farbentöne waren in der That vielfach von so bunter Verschiedenheit, daſs es gerechtfertigt ist, entsprechend und als Stütze der BERTHOLLET'schen Ansicht, der zufolge eine Lösung, in welche zwei Salze mit verschiedenen Säuren und Basen eingetragen werden, nun vier Salze in allen Kombinationen der Basen und Säuren enthalte, anzunehmen, auch Krystalle, die in solchen Lösungen als Mischkrystalle entstehen, könnten in sich eine entsprechende Zahl von Salzen vereinigen. Dieser Schluſs hat sich inzwischen schon bestätigt ***.

Trotz solcher durch sich selbst zeugender Farbenerscheinungen wurden doch auch, und zumal bei weiſsen Mischungen, qualitative Analysen vorgenommen, die aber in jedem Falle nur dann als beweisend anerkannt wurden, wenn die betreffenden Bestandteile nach sorgfältiger Entfernung der Mutterlauge, und nachdem das Mikroskop gezeigt hatte, daſs homogene Objekte vorlagen, in beträchtlicher Menge gefunden wurden. Bei den in der Folge vorzunehmenden Untersuchungen, in welchem Verhältnisse die Eigenschaften der Mischkrystalle zu denen der Komponenten stehen, werden selbstverständlich genaue quantitative Analysen vorzunehmen sein. Für die Feststellung der Grundzüge aber waren quantitative Analysen nicht erforderlich. Bei der Leichtigkeit, mit der demnach der Sachverhalt festzustellen war, und bei der im Grunde genommen sehr nahe liegenden Natur desselben, kam es mir, mich der von J. R. MAYER einst über die erste Veröffentlichung seines mechanischen Äquivalentes der Wärme gesprochenen Worte bedienend, darauf an, durch vorliegende Mitteilungen „das Entdeckte gegen Eventualitäten sicher zn stellen". Weitere schon angedeutete Fragen und Antworten werden sich nunmehr auf Grund klar vorgezeichneter Versuche von selbst ergeben.

Soviel darf aber schon jetzt gesagt werden, daſs die mitgeteilten Ergebnisse von allgemeinerem Interesse und von einer gewissen Tragweite betreffs der Erweiterung der Krystallographie und der einheitlicheren Auffassung der Krystallisation sind, daſs dem Begriffe der Isomorphie von nun an nur noch eine formale Bedeutung zukommt, daſs man das Auftreten eines Körpers in einheitlicher Krystallform nicht mehr ohne weiteres als Kriterium für seine chemische Individualität betrachten darf, daſs ferner dem entsprechend die Angaben, namentlich auch im Gebiete der organischen Chemie, ein Körper lasse sich durch Umkrystallisieren oder wiederholte Sublimation nicht reinigen, oft auf Zusammenkrystallisieren zurückführbar sein werden, daſs die Isomorphie nicht einmal mehr als äuſseres Klassifikationsmittel brauchbar ist, und daſs dieselbe endlich vor allem bei der Ermittelung der Atomgewichte auch nicht einmal mehr als bestätigend anzuerkennen ist. Der Grund, weshalb eine so einfache Beziehung, wie die aufgefundene, so lange verborgen bleiben konnte, mag, abgesehen davon, daſs die einfachsten Dinge oft am spätesten gefun-

* Versuche mit drei und mehr Salzen bei gleicher Basis oder Säure sind übrigens ebenfalls schon eingeleitet.

** Auch für den Fall eintretender Wechselzersetzung bleiben die Resultate beweisend, denn es ist hierfür offenbar gleichgültig, ob beispielsweise Chlorkobalt und Kupfersulfat, oder Kobaltsulfat und Chlorkupfer die Krystalle bilden.

*** Vergl. hierzu meine auf den folgenden Seiten abgedruckte Mitteilung: Krystallisationsversuche als Beispiele für BERTHOLLET's Lehre von der Verwandtschaft.

den werden, darin bestehen, dafs atomistische, analog konstituierte Verbindungen meistens oder vielfach den oben aufgestellten Bedingungen genügen, und dafs man, durch diesen Umstand verleidet, es unterliefs, die Frage umzukehren und das Zusammenkrystallisieren auf grund der oben betrachteten Übergangsverhältnisse aus dem flüssigen und gasförmigen in den festen Zustand zu prüfen, trotzdem man, wie eingangs erwähnt, entsprechende Fälle bereits in der Hand hatte, und trotzdem es längst bekannt ist, dafs bei beispielsweise sehr verschiedener Löslichkeit auch atomistisch gleich konstituierte Verbindungen nicht zusammenkrystallisieren können, dafs die Trennung von Verbindungen durch Umkrystallisieren und Resublimieren also ganz wie bei der Fällung und wiederholten Fällung nur bei verschiedener Löslichkeit, resp. Flüchtigkeit gelingt. Ich selbst bin, obwohl die sich stets mehrenden Beispiele von Heteromorphie in Gemeinschaft mit den bereits bekannten des Zusammenkrystallisierens atomistisch ungleich konstituierter Verbindungen längst Zweifel über die Richtigkeit der Lehre von der Isomorphie in mir erregt hatten, nicht durch direkt dahin zielende Versuche, sondern durch einige, bei Schmelzungen anorganischer Verbindungen schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtungen zu den mitgeteilten Studien veranlafst worden. Bei der bis zu einem gewissen Grade durchgeführten Zersetzung (Schmelzung) von kohlensaurem Baryt in hoher Temperatur (Vergl. Ztschr. anal. Chem. **19.** 284) resultierten nämlich teilweise einheitliche Krystalle, die nur aus einem Gemenge von BaO, unzersetztem Salze und Zwischenstufen bestehen konnten; analoge Ergebnisse lieferten bei daraufhin absichtlich unvollständig durchgeführter Zersetzung später die Schmelzungen von salpetersaurem und jodsaurem Baryt, von schwefelsaurem Kalk, von schwefels. Magnesia und zumal von dem schon als Beleg aufgeführten chlorsauren Kali. Alles in allem sind also physikalische Momente und nicht, wie man bisher annahm, die chemische Zusammensetzung das wesentlich Bedingende für die Art der Krystallisation.

Wiesbaden im Juli 1882. Phys.-chem. Priv.-Labor. des Verf's.

Krystallisationsversuche als Beispiele für Berthollet's Lehre von der Verwandtschaft,

von

Dr. G. Brügelmann *.

Bei der bekanntlich bestehenden Schwierigkeit, den von Berthollet aufgestellten Satz: *eine Flüssigkeit, in welche zwei Salze eingetragen würden, enthalte, für den Fall des Ausbleibens einer Abscheidung, in Wirklichkeit deren vier,* experimentell zu prüfen, dürften nachstehende Beispiele, welche die Möglichkeit einer derartigen Verteilung der Basen und Säuren direkt beweisen, von einigem Interesse sein.

1. Gleiche Volume kalt gesättigte Kobaltchlorür- ($CoCl_2 + 6aq$) und Nickelsulfatlösung ($NiSO_4 + 7aq$) wurden gemischt (Gesamtvol. 30 ccm) und der freiwilligen Verdampfung überlassen. Die zunächst entstandenen Krystalle enthielten beide Metalle, aber nur an Schwefels. gebunden; dann schieden sich Krystalle ab, welche ebenfalls hauptsächlich aus beiden Sulfaten bestanden, aber auch schon ziemliche Mengen der Chloride aufgenommen hatten, dann — die Chloride krystallisieren nicht so gut — kleine, im wesentlichen aus den Chloriden ** bestehende Exemplare, und zuletzt solche der reinen Chloride. Die Abscheidungen müssen sich also in einer, durch Umsetzung der ursprünglich vorhanden gewesenen Salze gemäfs der Ansicht Berthollet's geänderten Lösung vollzogen haben. Die mittleren Frak-

* Vgl. hierzu ebenfalls meine vorstehend abgedruckte Abhandl.: Über die Krystallisation.

** Da Kobaltchlorür etwas zerfliefslich, mufs von hier an der Versuch unter dem Exsiccator vorgenommen werden.

tionen liefern aufserdem ein Beispiel des Zusammenkrystallisierens atomistisch ungleich konstituierter Verbindungen.

2. Bei einem analog durchgeführten Versuche mit Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5aq$) und Kobaltchlorür ($CoCl_2 + 6aq$), Gesamtvol. 30 ccm, schieden sich als erste Fraktion grofse Krystalle ab, welche in erster Linie bestanden aus den Sulfaten der beiden vorhandenen Metalle, doch waren die Chloride in beträchtlicher Menge beigemischt (isomorphe Mischung atomistisch ungleich konstituierter Verbindungen). Also auch hier bestätigt sich BERTHOLLET's Ansicht. Um den Versuch zu beendigen, mufs man den Exsiccator zu Hilfe nehmen (s. letzte Note auf vorig. Seite); es tritt übrigens gegen den Schlufs hin getrenntes Nacheinanderkrystallisieren ein.

3. Etwa 50 ccm einer kalt gesättigten Lösung von zweifach chromsaurem Kali ($K_2Cr_2O_7$) wurden gemischt mit demselben Volum einer ebenfalls kalt gesättigten Lösung von Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5aq$). Die erhaltene, schön dunkel olivengrüne Flüssigkeit wurde soweit eingedampft, dafs eben Salzausscheidung begann, und dann in gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen. Es schieden sich zunächst kellgrüne Krystalle ab, die beide Metalle vorherrschend gebunden an Schwefelsäure enthielten; weiter entstanden Objekte verschiedener Abstufungen von gelbgrün, grün und blaugrün, und zum Schlufs hinterblieb eine dunkelbraune, zerfliefsliche Masse, welche unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrte und sich in der Hauptsache als aus beiden Basen vorherrschend gebunden an Chromsäure erwies. Die Krystallisationen können also wiederum nur aus einer vier Salze enthaltenden Lösung hervorgegangen sein und liefern auch wieder ein Beispiel des Zusammenkrystallisierens atomistisch ungleich konstituierter Verbindungen.

Der vorstehend eingeschlagene Weg ist ohne Zweifel geeignet, weitere ausschlaggebende Versuche über BERTHOLLET's Ansicht zu liefern.

Wiesbaden im Juli 1882. Phys.-chem. Priv.-Labor. d. Verf's.

Inhalt: Amthor, C., Best. des Weinsteins und der Weinsäure 522. — Baumann, E., Ameisen- oder Termitennest 517. — Boisbaudran, Lecoq de, Abscheid. des Galliums 519. — Belohoubek, A., Empfindlichkeit der Preyer'schen Reaktion 519; Prüfung äther. Öle 521. — Berthelot und Ilosvay, Durch Schmelzung gebildete Doppelsalze 513. — Borgmann, E., Glycerinbest. in Süfsweinen 522. — Brügelmann, G., Krystallisation 522; Krystallisationsversuche 527. — Casamajor, P., Volum. Best. von Kupfer, Blei und Silber 520. — Dieulafait, Lithium und Borsäure im toten Meere 518. — Ditte, A., Zersetzung der Salze durch schmelzende Subst. 515. — Divers, E., Zwei Meteoriten von Japan 518. — Drewsen. V. B., Abkömml. d. p-Nitrozimtsäure 518. — Fresenius, R., Mineralwasser des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien 517. — Gladding, Th. S., Quant. Trenn. von Harz und Fett 522. — Hampe, Elektrolyt. Bleifällung 519. — Hartley, W. N., Rhabdophan 516. — Jean, F., Mafsanalyt. Best. des Tannins und der Önogalluss. im Wein 521. — Johanson, E., Beschleunigte Verbrenn. der Kohle 520. — König, A. Ein neues Mineral 516. — Krauch, C., u. W. v. d. Becke, Holzfaserbest. 521. — Krüss, G., Konstit. von Lösungen 516. — Lenz, W., Aloereaktionen 521. — Liebermann, L., Nachweis von schwefl. Säure im Wein etc. 521. — Lloyd, F. J., Best. der zurückgegang. Phosphors. 519. — Ludwig, E., Alkalisch-muriatischer Säuerling von Apatovac 518. — Müller, A., Stärkelösung für Jodreaktion 518. — Müller, W., Verh. der Harns., des Kreatinins, des menschl. Harns zu Kupferoxyd u. Alkalien 520. 521. 521. — Müller-Erzbach, W., Chem. Verwandtsch. der Metalle 516. — Nessler, J., und M. Barth, Weinanalyse 522. — Orlowski, A., Nachw. v. Kupferoxydul 519. — Pebal, L., Scheid. von Mineral. durch Elektromagnete 516. — Prescott, A. P., Best. der Alkaloide durch Kaliumquecksilberjodid 522. — Ricciardi, L., Asche des Vesuvs 516. — Roesler. L., Weinunters. 522. — Spring, W., Ausdehn. der Alaune 516. — Stutzer, A., Best. des Proteïnstickst. 519. — Vortmann, G., Best. des Chlors neben Brom und Jod 519. — Vrij. J. E. de, Best. der Alkaloide der Chinarinde 522. — Websky, Meteorit von Uruguay 518. — Weyl, Th., Darst. von metall. Kupfer zur Elementaranalyse 519. — Woodcock, R. C., Leimgallerte zur Dialyse 521. — Woodward, A. S., Manganoxyd in den Yoredalefelsen 517.

HINTERLASSENE BIBLIOTHEKEN

und

Einzelne Werke

kauft zu guten Preisen

Ed. Weidlich's Antiquariat in Leipzig, Markt. 10.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Continentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 34. **Chemisches Central-Blatt.** 23. August 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Mandelin, *Vorkommen der Salicylsäure in verschiedenen Violaarten.* Vf. behandelte frisches Kraut von Viola tricolor var. arvensis mit Wasser und fällte das konzentrierte Infusum mit dem doppelten Volum Alkohol. Die vom Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit wurde konzentriert und abermals mit Alkohol gefällt. Beim Abdampfen der abfiltrierten Flüssigkeit hinterblieb ein Rückstand, der in warmem Wasser gelöst und dann mit Äther wiederholt ausgeschüttelt wurde, bei dessen Verdunstung die Salicylsäure in farblosen Krystallen anschoſs. Sie findet sich hauptsächlich in den Blättern, Stengeln und Rhizomen der Pflanze, weniger in den Samen und Blumenblättern. Die Var. arvensis von Viola tricolor liefert am meisten Salicylsäure, weniger die Gartenvarietät. Auch Viola Lystica enthält namhafte Mengen davon, dagegen fand sie sich in den anderen untersuchten Arten: Viola odorata, V. sylvatica, V. palustris, V. canina, V. arenaria, V. uliginosa, V. mirabilis, V. uniflora, V. floribunda und V. pennatifida entweder gar nicht oder nur spurenweise. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 378—79. Ende Mai.)

Sacc, *Untersuchung verschiedener Pflanzen aus Uruguay.* I. Ficus elastica (Gummibaum), Blätter; II. Laurus camphora, Blätter; III. Vicia mit blauen Blumen, ganze Pflanze; IV. Alsine media, ganze Pflanze.

	I.	II.	III.	IV.
Kautschuk	0,30	—	—	100,00
Gummi	—	0,10	0,80	—
Zucker	1,10	5,50	17,00	—
Tannin	1,00	—	—	—
Fett u. Campher	—	2,20	—	—
Fett	—	—	0,40	—
Fibrin	1,80	9,80	9,00	2,57
Wachs	0,43	—	—	—
Stärke	5,37	14,34	8,40	0,79
Holzfaser	17,00	21,60	23,60	2,05
Eiweiſs	—	—	—	0,21
Dextrin	—	—	—	1,91
Asche	0,27	3,00	6,20	2,00
Wasser	72,73	43,46	34,60	90,47
	100,00	100,00	100,00	100,00

(C. r. **94.** 1256—58. [1.*] Mai.)

Ladureau, Über den *Phosphorsäuregehalt in den Ackererden des nördlichen Frankreichs.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **26.** 128—36; C.-Bl. 1882. 244.)

Alex. Müller, *Die Bodenabsorption, bestimmt durch Digestion oder Filtration.* In der Regel wird die Absorptionskraft höher gefunden, wenn die Probeflüssigkeit durch die Erde filtriert, als wenn sie mit letzterer zusammen geschüttelt wird. Das Filtrieren entspricht mehr den Vorgängen in der landwirtschaftlichen Praxis; bei ihm tritt aber nicht nur die eigentliche Absorptionskraft in Aktion, sondern zugleich in höherem oder niedrigerem Grade Diffusion, Kapillarität und Transpiration, d. h. der Unterschied in der Lokomobilität der chemischen Moleküle. Milchcaseïn kann, wie man weiſs, auf porösen Thonplatten vom Serum abfiltriert werden. In dem Maſse, wie die Moleküle kleiner werden, dringen sie tiefer in poröse Stoffe ein und wandern darin schneller weiter. In einer langen vertikalen Röhre, welche mit feinem Bergkrystallpulver angefüllt ist und von oben her nach und nach mit Kochsalzlösung durchtränkt wird, dürfte der Lokomobilitätsunterschied groſs genug sein, um in dem erst abflieſsenden Teile eine wesentlich geringere Konzentration nachweisen zu lassen, als in der aufgegossenen Flüssigkeit, resp. in der von der obersten Schicht zurückgehaltenen Lösung. Auſser für die herkömmliche Landwirtschaft hat die Frage eine groſse Bedeutung für die Beurteilung des Grundwassers in Städten und unter Spüljauchenrieselfeldern. (Landw. Vers.-Stat. **27**. 340—41. April.)

Thaer, Über die *Fehlergrenzen bei Felddüngungsversuchen.* Wenn das Resultat der Ernte eines Morgens Gerste gleich 100 gesetzt wird, so haben bei einem dahin angestellten Versuche die beiden günstigsten Durchschnittsparzellen von 4., resp. 9 qm die Zahlen 103 und 95 ergeben; bei den übrigen Parzellen war der Fehlen weit gröſser. Eine Addition der dem Durchschnitte am nächsten kommenden und mit Rücksicht hierauf besonders ausgewählten Parzellen kam allerdings dem Gesamtresultate des Morgens sehr nahe. Vf. hält deshalb Schluſsfolgerungen von dem Ertrage kleiner Parzellen auf ganze Morgen umgerechnet nur in dem Falle für gerechtfertigt, wenn man eine groſse Anzahl von Teilparzellen wählt. (Landw. Vers.-Stat. **27**. 333; Naturf.-Vers. zu Salzburg.)

Carl Arnold, *Freie Fettsäure in frischer Kuhmilch.* Vf. konnte in einer Kuhmilch, welche in frischem Zustande einen eigentümlich widerlichen, schwach kratzenden Geschmack zeigte, das Vorhandensein von 0,80 p. c. freier Fettsäure nachweisen. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 291—93. Ende April. Hannover.)

S. Fubini, Über den *Übergang des Chloroforms in den Harn.* Die älteren Versuche Maréchal's leiden an dem Fehler, daſs auf die Entstehung von Blausäure und Acetylen nicht Rücksicht genommen ist, diese Substanzen aber leicht Fehler verursachen können. Vf. vermied diesen Fehler, indem er, einer Bemerkung Berthelot's folgend, die aus den glühenden Porzellanröhren austretenden Dämpfe in Wasser leitete und dieses zum Kochen erhitzte, wobei Blausäure und Acetylen entweichen, die Salzsäure zurückbleibt, oder, indem er die angewendete Silberlösung stark mit Salpetersäure ansäuerte. Der Apparat ist im übrigen der gebräuchliche: durch den 60—70° im Kolben erwärmten Harn wird ein Luftstrom gedrückt, welcher zuerst zwei Waschflaschen, dann eine rotglühende Porzellanröhre, endlich einen Liebig'schen Kaliapparat passiert, der Wasser oder stark angesäuerte Silberlösung enthält. In den ersten 5 Stunden nach der Chloroformnarkose konnte Vf. Spuren von Chloroform nachweisen, nach Ablauf von 14 Stunden nicht mehr. (Moleschott Unters. zur Naturl. **13**. 5; Med. C.-Bl. **20**. 414—15. [10.*] Juni.)

E. Baumann und **C. Preusse**, *Zur Kenntnis der synthetischen Prozesse im Tierkörper.* Nach Fütterung mit Brombenzol, welches in Quantitäten von 3—5 g p. d. von Hunden mehrere Monate vertragen wird, fanden die Vff. im Harn zwei Gruppen von Substanzen: 1) Verbindungen, in welchen der Rest des Brombenzols (C_6H_4Br) verknüpft mit organischen schwefel- und stickstoffhaltigen Substanzen des Organismus enthalten ist. Die letzteren sind intermediäre Produkte des Stoffwechsels, welche durch ihre Vereinigung mit Brombenzol vor weiteren Veränderungen geschützt sind. 2) Oxydationsprodukte des Benzols, ein- und zweiatomige Phenole, welche als Ätherschwefelsäure in uen Harn übertreten. Der frisch entleerte Harn zeigt auſserordentlich starke Linksdrehung dnd reduziert alkalische Kupferlösung beim Kochen. Diese Eigenschaften verschwinden, wenn man den Harn stark ansäuert, gleichzeitig tritt eine reichliche Ausscheidung einer Säure, der Bromphenylmercaptursäure, ein, welche also erst aus der linksdrehenden Substanz durch Spaltung hervorgeht.

I. *Eigenschaften der Bromphenylmercaptursäure.* Zur Darstellung wurde der Harn mit $^1/_{20}$ Vol. Bleiacetatlösung vermischt, filtriert und mit $^1/_{10}$ Vol. konzentrierter Salzsäure versetzt, nach acht bis zehn Tagen abfiltriert. Der Niederschlag wird zweimal aus heiſsem Wasser umkrystallisiert und die Lösung der so erhaltenen Säure in wenig Alkohol und heiſses Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich die Bromphenylmercaptursäure in zolllangen Nadeln und Spieſsen ab. Die Formel der Säure geben die Vff. jetzt in Übereinstimmung mit Jaffe, der sie gleichzeitig mit den Vff. gefunden hat, zu $C_{11}H_{12}BrSNO_3$ an, während sie früher 2 H weniger gefunden hatten. Die Säure ist in 70 Teilen kochendem Wasser löslich, fast nicht in kaltem Wasser und Äther, ziemlich leicht in Alkohol; sie ist

einbasisch und bildet gut krystallisierende Salze, von denen die Vff. das Ammonium-, Barium- und Magnesiumsalz beschreiben.

II. *Spaltung der Bromphenylmercaptursäure.* Durch Säuren beim Kochen mit der 25—30fachen Menge verdünnter Schwefelsäure $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang am Rückflußkühler wird die Säure unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Essigsäure und Bromphenylcystin, $C_9H_{10}BrSNO_2$, gespalten, ein Cystin, in dem ein Wasserstoffatom durch die einwertige Gruppe C_6H_4Br ersetzt ist. Die Ausbeute an beiden Spaltungsprodukten kommt der theoretischen außerordentlich nahe.

III. *Bromphenylcystin* bildet kleine glänzende Nadeln und Blättchen, die sich im trockenen Zustande fettig anfühlen, ist im Wasser, Alkohol und Äther so gut wie unlöslich, schmilzt bei 180—182°. Das Bromphenylcystin verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisierenden Verbindungen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen blau, ebenso wie die Bromphenylmercaptursäure selbst; die Färbung schwindet bei Zusatz von Wasser oder Alkohol. In fixen Alkalien und in Ammoniak löst sich das Bromphenylcystin leicht auf. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen krystallinischen Niederschlag der Verbindung $(C_9H_9BrSNO_2)_2Cu$.

IV. *Zersetzung des Bromphenylcystins durch Alkalien.* Beim Kochen mit Alkalien wird dieses, unter Bildung von Bromphenylmercaptan und Ammoniak, gespalten. Dieselbe Spaltung erleidet auch die Phenylmercaptursäure, nur bildet sie auch Essigsäure. Außer diesen Produkten entsteht in beiden Fällen noch eine Säure, die selbst nicht rein dargestellt werden konnte, sich aber nach ihren Zersetzungsprodukten und Reaktionen, nämlich Oxalsäure und Uvitinsäure, als Brenztraubensäure ergab. Der ganze Stickstoffgehalt des Bromphenylcystins tritt als Ammoniak aus. Zur Gerinnung des Bromphenylmercaptans wird nach halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert. Das Bromphenylmercaptan geht ganz im Anfang der Destillation mit Wasser über, teils krystallinisch, teils als schweres Öl, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Dasselbe schmilzt bei 74—75°, siedet bei 230°; löst sich kaum in kaltem Wasser, wenig in heißem, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, mit Kupferchlorid eine gelbe flockige Fällung, die auch entsteht, wenn man Bromphenylcystin oder die Mercaptursäure mit FEHLING'scher Lösung kocht. Auch das Bromphenylmercaptan zeigt die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen, die nach weiteren Beobachtungen der Vff. für die aromatischen Sulfide und Sulfhydrate charakteristisch zu sein scheint, in welchem der Schwefel an den Kohlenstoff des aromatischen Kernes gebunden ist.

V. Die *Brenztraubensäure* geht nach den Untersuchungen von WISLICENUS und DEBUS durch nascierenden Wasserstoff leicht in Gärungsmilchsäure über. Zur Gewinnung etwas größerer Mengen Gärungsmilchsäure gingen die Vff. vom Bromphenylcystin aus, das in Natronlauge gelöst und mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis die Ammoniakentwickelung aufhörte. Die nach Abtrennung des Phenylmercaptans durch Ausschütteln mit Äther erhaltene Säure erwies sich nach der Analyse des Kalk- und Zinksalzes als Gärungsmilchsäure.

VI. *Konstitution des Bromphenylcystins und des Cystins.* Die Zersetzung des Bromphenylcystins in Bromphenylmercaptan, Ammoniak und Brenztraubensäure, welche nach der Gleichung $C_9H_{10}BrSNO_2 + H_2O = C_6H_5BrS + NH_3 + C_3H_4O_3$ verläuft, zeigt, daß das Bromphenylcystin ein Derivat der Brenztraubensäure ist, mit welcher der aromatische Rest C_6H_4Br durch den Schwefel verbunden ist. Hieraus ergiebt sich für das Bromphenylcystin die rationelle Formel $CH_3—C\begin{cases}S(C_6H_4Br)\\NH_2\\COOH\end{cases}$, dem Cystin selbst würde demnach die Konstitutionsformel $CH_3—C\begin{cases}SH\\NH_2\\COOH\end{cases}$ zukommen.

Nach dieser Formel müßte das Cystin bei der Zersetzung durch Alkalien Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Brenztraubensäure liefern. Die beiden ersten Produkte sind schon seit lange nachgewiesen. Brenztraubensäure haben DEWAR und GAMGEE als Zersetzungsprodukt des Cystins angegeben; doch ist diese nicht völlig sicher nachgewiesen. Die Formel des Cystins ist jedenfalls nicht, wie diese Autoren angaben, $C_3H_5NSO_2$, sondern, wie neue Analysen von HOPPE-SEYLER bestätigen, $C_3H_7NSO_2$. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhielten die Vff. sowohl aus dem Bromphenylcystins, als auch aus der Mercaptursäure einen neutralen Körper, der als Anhydrid des Bromphenylcystin aufzufassen sei, zu diesem also in derselben Beziehung steht, wie das Hydantoin zur Hydantoinsäure. Die Vff. nennen denselben Bromphenylcystoin.

VII. Durch Behandlung der Bromphenylmercaptursäure mit Natriumamalgam wird

allmählich das Brom vollständig aus dem Molekül entfernt, und es entsteht Phenylmercaptursäure, welche bei der Spaltung mit Säuren Phenylcystin liefert.

Was die Ausbeute an Bromphenylmercaptursäure betrifft, so erhielten die Vf. aus 100 g verfüttertem Brombenzol 20—30 g der reinen Säure wieder; sie bildet sich auch bei Kaninchen, jedoch in geringerer Menge. Fertig gebildete, dem Organismus zugeführte Säure verbindet sich nicht mit dem Atomkomplex, von dem die Linksdrehung abhängt; nur Spuren der Säure werden unverändert ausgeschieden; was aus der Hauptmenge wird, konnte nicht ermittelt werden. Ein Teil des Brombenzols geht, wie Steinauer schon früher ermittelt hat, in Bromphenol über, ein anderer Teil in Bromhydrochinon und Brombrenzkatechin. (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 307; Med. C.-Bl. **20**. 260—63. Mitte April.)

7. Analytische Chemie.

Warington, Über die *Bestimmung der Salpetersäure im Boden.* Boussingault fand am 9. August 1856 den Stickstoffgehalt der obersten Schicht des Bodens in einem Gemüsegarten gleich $\frac{29,2}{1000000}$; nach einigen Wochen (29. Aug.), nachdem Regen gefallen war, betrug dieser Stickstoffgehalt nur noch $\frac{1,2}{1000000}$; am 10. Oktober, nach trockenem Wetter, war er wieder auf $\frac{41,3}{1000000}$ gestiegen. Behufs der Analyse verfährt Vf. folgendermafsen: Der Boden wird zerkleinert und bei 55° getrocknet; bei dieser Temperatur hört nach Schlösing und Müntz die Nitrifikation auf. Um den Boden zu extrahieren, läfst man Wasser durch das trockene Pulver laufen, wodurch man in einer geringen Menge Flüssigkeit alle löslichen Salze konzentriert. Durch Versetzen des Filtrates mit starkem Alkohol scheidet man den gröfseren Teil der organischen Substanzen ab. Das Filtrat hiervon wird eingetrocknet und in einer geringen Menge Wasser gelöst. Man säuert dann die Lösung mit etwas Salzsäure an und bestimmt die Salpetersäure nach der Schlösing'schen Methode, indem man das durch Quecksilber entwickelte Stickoxyd mifst. (Chem. N. **45**. 249. 9. [1.] Juni. London, Chem. Soc.)

E. Schulze, *Zur quantitativen Bestimmung der Eiweifsstoffe und der nicht eiweifsartigen Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 449—65.)

R. Kayser, Über die *Bestimmungsmethoden von Extrakt und Glycerin im Wein.* (Rep. anal. Chem. **2**. 113—17. 15. April. Nürnberg.)

C. Arnold, Über die *Titration des Harnstoffes mit Mercurinitrat nach E. Pflüger.* (Rep. anal. Chem. **2**. 153—57. 15. Mai.)

Max Gröger, Über die *Bestimmung von Neutralfett in Fettsäuregemengen.* Der Vf. hat die von Hausamann (**81**. 391) beschriebene Methode einer Prüfung unterworfen und anfangs unbefriedigende Resultate erhalten. Es stellte sich aber in der Folge heraus, dafs die Methode ganz ausgezeichnet ist und die erwähnten Mifserfolge nur in der ungenauen Beschreibung ihre Ursache hatte. Vf. verfährt folgendermafsen:

4 bis 8 g der auf Neutralfett zu prüfenden Fettsäuremasse (je nach dem gröfseren oder kleineren Gehalte an Neutralfett) werden in einem ungefähr 300 ccm fassenden Kolben mit beiläufig 50 ccm starkem Weingeiste (von etwa 96 p. c. Tr.) durch Erhitzen bis zum gelinden Sieden in Lösung gebracht; nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung wird aus einer Bürette alkoholische Halbnormalkalilauge zufliefsen gelassen, bis die Rotfärbung beim Schütteln nicht mehr sofort verschwindet; sodann verdünnt man mit 150 ccm Wasser. Es entsteht dadurch ein Weingeist von 20—25 p. c. Tr., in welchem die Neutralfette so gut wie unlöslich, die Kaliseifen aber noch vollkommen klar löslich sind. Nach dem Erkalten setzt man 60—100 ccm Äther hinzu, verschliefst das Kölbchen mit einem Korke und schüttelt tüchtig durch, läfst alsdann so lange ruhig stehen, bis die unter der Ätherschicht befindliche Seifenlösung vollkommen klar geworden ist. Man pipettiert nun den gröfsten Teil der klaren Seifenlösung mit der Vorsicht, dafs nichts von der darüber schwimmenden Ätherschicht mitgerissen wird, aus dem Kölbchen, verdünnt sie stark mit Wasser und erhitzt so lange zum Kochen, bis der Äther und Alkohol vollständig vertrieben sind. Sodann setzt man durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure die Fettsäuren in Freiheit, wäscht diese, nachdem sie sich als obenauf schwimmende Ölschicht vollkommen abgeschieden, mit heifsem Wasser, bis dieses keine sauere Reaktion mehr annimmt, und läfst danach erkalten. Erstarren die Fettsäuren zu einem Kuchen, so hebt man diesen ab, ohne etwa an den Wänden des Gefäfses hängen bleibende Teile desselben zu beachten; bleiben die Fettsäuren aber flüssig, so pipettiert man den gröfsten Teil derselben ab. Nun bestimmt man das Äquivalentgewicht der vorher sorgfältig getrockneten Fettsäuren durch Titration mit halbnormal alkoholischer Kalilauge in oben angegebener Weise. Die Anzahl der zur Neutralisation der freien Fettsäuren in dem

neutralfetthaltigen Gemenge verbrauchten Kubikzentimeter Normalalkali, mit dem 1000. Teile des so gefundenen Äquivalentgewichtes multipliziert, ergiebt das Gewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, somit auch die Menge des beigemengten Neutralfettes. Die ätherische Lösung des Neutralfettes kann man nach dem Verdunsten des Äthers benutzen, um dasselbe auf seine Beschaffenheit zu prüfen. (Pol. J. **244**. 303—11. Ende Mai. [Anfang März.] Brünn.)

J. David, *Bestimmung des Glycerins in den Fetten.* 100 g des Fettes werden in einer Porzellanschale geschmolzen und mit 65 g Bariumhydrat BaO,9HO versetzt. Letzteres schmilzt in seinem Krystallwasser, welches entweicht. Nachdem dies unter Umrühren mit dem Spatel geschehen ist, entfernt man das Feuer und giefst 80 ccm 95 prozentigen Alkohol auf. Die Verseifung erfolgt hierauf sofort. Der Alkohol entweicht und die Seife wird rasch fest. Hierbei mufs man mit Umrühren beständig fortfahren. Man setzt nun 1 l destilliertes Wasser zu und erhitzt von neuem eine Stunde lang. Die unlösliche Barytseife scheidet sich von dem Glycerin ab, welches in Wasser gelöst bleibt. Die Glycerinlösung wird dekantiert, die Seife mit kaltem, destilliertem Wasser verrieben und gut ausgewaschen. In den vereinigten Filtraten scheidet man unter vorsichtigem tropfenweisen Zusatze von Schwefelsäure den Baryt aus bis zur schwach sauren Reaktion. Nachdem man die Lösung auf ihr halbes Volum reduziert hat, sättigt man die freie Schwefelsäure durch Zusatz von Bariumcarbonat, filtriert, wäscht aus und dampft ein. Hier zeigt sich eine Schwierigkeit. Wenn nämlich das Glycerin bis zu einem gewissen Konzentrationsgrade gelangt ist, so entweicht es zum Teil mit den Wasserdämpfen; deshalb mufs man zuletzt im Vakuum bei sehr niedriger Temperatur eindampfen, und so oft wägen, bis man ein konstantes Gewicht erhält. Vf. zieht es vor, nur bis 50 ccm einzudampfen, die Lösung dann bis zu 15° abzukühlen und in einem graduierten Gefäfse auf 60 ccm mit Wasser zu verdünnen und hiervon das spez. Gewicht zu bestimmen. Zur Vergleichung dient eine Tabelle für die spez. Gewichte verschieden verdünnter Glycerinlösungen, welche dadurch erhalten worden war, dafs man 10 g, 10,5 g etc. käufliches Glycerin von 28° B. auf 60 ccm verdünnte und die spez. Gewichte dieser verschiedenen Lösungen bestimmte. Die Barytseife kann man mit Salzsäure zersetzen und die darin enthaltenen Fettsäuren bestimmen. (C. r. **94**. 1477—79. [29.*] Mai.)

J. Biel, Über die *Prollius'sche Methode zur Gehaltsbestimmung von Chinarinden.* Vf. hat eine Prüfung des Prollius'schen Ätherammoniak-Verfahrens vorgenommen und gefunden: 1. dafs dasselbe, wie bereits Kissel erwähnt hat, alle vorhandenen Alkaloide in Lösung bringt; 2. die Macerationsdauer darf nicht weniger, aber auch nicht mehr als 4 Stunden betragen; 3. die direkte Ausschüttelung des vom Harze befreiten Auszuges mit Chloroform giebt vollkommen genaue Resultate.

Das Prollius'sche Verfahren lautet also mit den vom Vf. vorgeschlagenen Modifikationen folgendermafsen:

20 g der fein gepulverten Rinde werden mit 176 g Äther, 16 g Weingeist und 8 g Salmiakgeist vier Stunden unter häufigem Umschütteln in einer gut verschlossenen Flasche maceriert, schnell durch ein mit einer Glasscheibe bedecktes Faltenfilter filtriert und, wenn nötig, durch 20 g fein gepulverten Kalkhydrates die Lösung entfärbt. 100 g der Lösung werden im Becherglase im Wasserbade zur Trockene verdunstet, mit heifsem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, erkalten gelassen und filtriert. Nach genügendem Auswaschen des Filters werden die Flüssigkeiten (ca. 40 ccm) in einem engen Stöpselglase vereinigt, mit Ammoniak übersättigt und viermal mit je 20 ccm Chloroform gründlich durchgeschüttelt. Das Chloroform wird im Scheidetrichter von der mitgerissenen wässerigen Lösung abstehen gelassen, im gewogenen Becherglase verdunstet, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht, mit 10 multipliziert, ergiebt den Prozentgehalt der Rinde an Alkaloiden. Bei genaueren Bestimmungen werden die erhaltenen Alkaloide in verdünnter Essigsäure gelöst, durch ein gewogenes Filter filtriert, das ausgeschiedene Harz bei 110° getrocknet und in Abzug gebracht.

Diese Resultate stimmen fast ganz mit denen überein, zu welchen E. de Vrij in der vor kurzem (S. 522) zitierten Abhandlung gelangt ist. Dem Vf. waren dieselben vor Vollendung seiner Arbeit unbekannt. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 350—56; Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **21**. 249—57. 28. [1.] März, St. Petersburg.)

F. Soxhlet, *Die Anwendung der aräometrischen Fettbestimmungsmethode für Magermilch.* Die Kontrolle des Aufrahmungsprozesses macht es namentlich für Zentrifugenmeiereien erwünscht, den Fettgehalt der Magermilch bestimmen zu können; ebenso ist dies erwünscht für die Ausübung der Marktkontrolle, da neuerdings in manchen Städten, wenn auch nicht ganz mit Recht, für die Magermilch ein bestimmter Fettgehalt verlangt wird. Die beiden Methoden, welche neben der analytischen Fettbestimmung hier konkurrieren können, die laktobutyrometrische und die genauere aräometrische sind nicht für Magermilch berechnet; erstere gestattet die Bestimmung bis zu einem Fettgehalte der

Milch von über 1,1, und letztere von über 2,1 p. c. Einem mehrseitig, namentlich von Molkereigenossenschaften ausgesprochenen Wunsche entsprechend, hat Vf. schon seit längeres Zeit versucht, das aräometrische Verfahren in der Weise zu vervollständigen, daſs es auch für Magermilch benutzt werden kann. Der Grund, warum er die Methode nicht gleich von allem Anfange an für Magermilch einrichtete, lag darin, daſs es nicht gelang, bei einer Milch, die nicht mehr als 1 p. c. Fett enthielt, die Ätherfettschicht zur Abscheidung zu bringen. Lange Zeit fortgesetzte und auf die verschiedenartigste Weise modifizierte Versuche in dieser Richtung blieben erfolglos; erst in der letzten Zeit gelang es ihm, nun auch dieses Hindernis zu beseitigen. Schüttelt man Magermilch von ca. 1 p. c. Fettgehalt mit den vorgeschriebenen Mengen Kalilauge und Äther, so bildet sich eine dicke gallertartige Masse, in welcher der Äther emulsionsartig suspendiert bleibt; auch nach tagelangem Stehen scheidet sich keine Spur einer Ätherfettschicht ab. Setzt man nun einer solchen Mischung in der Absicht, die Adhäsionsverhältnisse zwischen der alkalisch gemachten Milchflüssigkeit und dem Äther zu ändern, geringe Mengen Seife oder gallensauere Salze zu, welche beide bekanntlich die Benetzungserscheinungen zwischen verschiedenen Flüssigkeiten modifizieren, so wurde die opodeldokähnliche Masse sofort dünnflüssig und die Ätherfettlösung sammelte sich bald als klare Schicht an der Oberfläche. Gallensaure Salze wirken weniger gut als Seife, am besten wirkt stearinsaures Kali, ölsaure Salze wirken gar nicht. Stearinsaures Kali wirkt schon in einer Menge von 0,01 p. c.; die geeignetste Menge ist 0,035 p. c.; eine erheblich gröſsere, z. B. die doppelte Menge wirkt verlangsamend auf die Abscheidung und durch Ausscheidung von Seifenflocken, welche in die obere Schicht aufsteigen, noch anderweitig behindernd.

Die Seifenlösung wird, wie folgt, bereitet: 15 g von der Masse einer Stearinkerze werden mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm der für Ausführung der Bestimmung vorrätigen Kalilauge von 1,27 spez. Gewicht einige Minuten im Wasserbade erhitzt, bis alles klar gelöst ist, und mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt.

Die Lösung scheidet beim Erkalten nach längerem Stehen Seife aus, welche sich aber durch Erwärmen auf ca. 30° wieder löst und 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibt. Von dieser Lösung setzt man den in die Schüttelflasche eingemessenen 200 ccm Magermilch 0,4—0,5 ccm = 20—25 Tropfen zu, schüttelt gut durch und verfährt sonst genau so, wie für ganze Milch vorgeschrieben. Auch hier ist zu beachten, daſs man nach dem ersten kräftigen Schütteln $^1/_4$ Stunde lang nur ganz schwach schüttelt; heftiges Schütteln verkleinert die Äthertropfen, anstatt sie, was das Aufsteigen begünstigt, zu vergröſsern. Bei Milch mit sehr geringem Fettgehalte von 0,1—0,3 p. c., wie sie indes nur selten zur Untersuchung kommen dürfte, dauert das Absetzen oft 3—4 Stunden; es ist gut, solche Milch, wenn sie sich noch nicht abgesetzt hat, nach 2 Stunden nochmals einigemal leicht aufzuschütteln und stehen zu lassen. Bei Magermilch mit 0,5 p. c. und darüber erfolgt das Absitzen ebenso gut, wie bei ganzer Milch*.

Sowohl der Zusatz der Seifenlösung, als der Zusatz einer entsprechenden Menge Alkohol = 0,1 ccm auf 200 ccm Milch ist ohne bemerkbaren Einfluſs auf das Resultat; man erhält in mehreren Bestimmungen mit und ohne Zusatz bei Milch von ca. 2 p. c. Fett die gewöhnlichen geringen Schwankungen. Was die Erklärung anbelangt dafür, daſs bei Magermilch ein Seifenzusatz notwendig ist, bei ganzer Milch aber nicht, so kann man sich denken, daſs entweder die Adhäsionsverhältnisse zwischen alkalisch gemachter Milch und fettarmem Äther andere sind, als zwischen ersterer und fettreichem Äther, oder aber, daſs in beiden Fällen eine gewisse Menge Seife für die Hervorbringung der passenden Benetzungszustände notwendig ist.

In dem Butterfette sind wahrscheinlich geringe Mengen Fettsäuren vorhanden, die mit dem zugesetzten Alkali möglicherweise Seife bilden; bei ganzer Milch reicht die gebildete an und für sich aber minimale Seifenmenge für den genannten Zweck hin, bei Magermilch ist sie wegen des geringen Fettgehaltes der Milch zu gering und deshalb Seifenzusatz notwendig. Da das Optimum des Seifengehaltes bei Magermilch bei 0,035 p. c. liegt, so können etwaige Verschiedenheiten in der Menge der gebildeten Seife bei ganzer Milch selbstredend die Resultate der Fettbestimmung nur um weniger als 0,03 p. c. beeinflussen.

* Wenn bei ganzer Milch, mit weniger als 5 p. c. Fett nach der gewöhnlichen Manipulation das Aufsteigen der Ätherfettlösung nicht in längstens $^1/_2$ Stunde erfolgt, so ist hieran nur die unrichtige Art des Schüttelns Schuld. Das $^1/_4$ Stunde lang in kurzen Pausen auszuführende Aufschütteln muſs unbedingt nur ganz schwach erfolgen. Vf. hat neuerdings 100 verschiedene Milchproben — Milch einzelner Kühe, also Milch von verschiedenartigster Beschaffenheit — in dieser Richtung geprüft und nur zwei darunter gefunden, bei welchen die Absetzung 3—4 Stunden dauerte; diese Proben enthielten aber 5,2 und 5,6 p. c. Fett. Gekochte Milch setzt sich viel schlechter ab als ungekochte, was namentlich für Magermilch gilt.

Tabelle,
angebend den Fettgehalt der Magermilch in Gewichtsprozenten nach dem spez. Gewichte der Ätherfettlösung bei 17,5 C.

Spez. Gew.	Fett p. c.	Spez. Gew.	Fett p. c.	Spez. Gew.	Fett p. c.	Spez. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.
		25,0	0,37	*29,0*	0,74	*33,0*	1,10	*37,0*	1,47	*41,0*	1,87
21,1	0,00	25,1	0,38	29,1	0,75	33,1	1,11	37,1	1,48	41,1	1,88
21,2	0,01	25,2	0,39	29,2	0,76	33,2	1,12	37,2	1,49	41,2	1,89
21,3	0,02	25,3	0,40	29,3	0,77	33,3	1,13	37,3	1,50	41,3	1,90
21,4	0,03	25,4	0,40	29,4	0,78	33,4	1,14	37,4	1,51	41,4	1,91
21,5	0,04	25,5	0,41	29,5	0,79	33,5	1,15	37,5	1,52	41,5	1,92
21,6	0,05	25,6	0,42	29,6	0,80	33,6	1,15	37,6	1,53	41,6	1,93
21,7	0,06	25,7	0,43	29,7	0,80	33,7	1,16	37,7	1,54	41,7	1,94
21,8	0,07	25,8	0,44	29,8	0,81	33,8	1,17	37,8	1,55	41,8	1,95
21,9	0,08	25,9	0,45	29,9	0,82	33,9	1,18	37,9	1,56	41,9	1,96
22,0	0,09	*26,0*	0,46	*30,0*	0,83	*34,0*	1,19	*38,0*	1,57	*42,0*	1,97
22,1	0,10	26,1	0,47	30,1	0,84	34,1	1,20	38,1	1,58	42,1	1,98
22,2	0,11	26,2	0,48	30,2	0,85	34,2	1,21	38,2	1,59	42,2	1,99
22,3	0,12	26,3	0,49	30,3	0,86	34,3	1,22	38,3	1,60	42,3	2,00
22,4	0,13	26,4	0,50	30,4	0,87	34,4	1,23	38,4	1,61	42,4	2,01
22,5	0,14	26,5	0,50	30,5	0,88	34,5	1,24	38,5	1,62	42,5	2,02
22,6	0,15	26,6	0,51	30,6	0,88	34,6	1,24	38,6	1,63	42,6	2,03
22,7	0,16	26,7	0,52	30,7	0,89	34,7	1,25	38,7	1,64	42,7	2,04
22,8	0,17	26,8	0,53	30,8	0,90	34,8	1,26	38,8	1,65	42,8	2,05
22,9	0,18	26,9	0,54	30,9	0,91	34,9	1,27	38,9	1,66	42,9	2,06
23,0	0,19	*27,0*	0,55	*31,0*	0,92	*35,0*	1,28	*39,0*	1,67	*43,0*	2,07
23,1	0,20	27,1	0,56	31,1	0,93	35,1	1,29	39,1	1,68		
23,2	0,21	27,2	0,57	31,2	0,94	35,2	1,30	39,2	1,69		
23,3	0,22	27,3	0,58	31,3	0,95	35,3	1,31	39,3	1,70		
23,4	0,23	27,4	0,59	31,4	0,95	35,4	1,32	39,4	1,71		
23,5	0,24	27,5	0,60	31,5	0,96	35,5	1,33	39,5	1,72		
23,6	0,25	27,6	0,60	31,6	0,97	35,6	1,33	39,6	1,73		
23,7	0,25	27,7	0,61	31,7	0,98	35,7	1,34	39,7	1,74		
23,8	0,26	27,8	0,62	31,8	0,99	35,8	1,35	39,8	1,75		
23,9	0,27	27,9	0,63	31,9	1,00	35,9	1,36	39,9	1,76		
24,0	0,28	*28,0*	0,64	*32,0*	1,01	*36,0*	1,37	*40,0*	1,77		
24,1	0,29	28,1	0,65	32,1	1,02	36,1	1,38	40,1	1,78		
24,2	0,30	28,2	0,66	32,2	1,03	36,2	1,39	40,2	1,79		
24,3	0,30	28,3	0,67	32,3	1,04	36,3	1,40	40,3	1,80		
24,4	0,31	28,4	0,68	32,4	1,05	36,4	1,41	40,4	1,81		
24,5	0,32	28,5	0,69	32,5	1,05	36,5	1,42	40,5	1,82		
24,6	0,33	28,6	0,70	32,6	1,06	36,6	1,43	40,6	1,83		
24,7	0,34	28,7	0,71	32,7	1,07	36,7	1,44	40,7	1,84		
24,8	0,35	28,8	0,72	32,8	1,08	36,8	1,45	40,8	1,85		
24,9	0,36	28,9	0,73	32,9	1,09	36,9	1,46	40,9	1,86		

Die Grundlage für die obige Tabelle bildeten Versuche mit Magermilchproben (zentrifugiert) von 0,16—2,10 p. c. Fett, je um 0,24 p. c. im Fettgehalte verschieden; dieselben wurden genau so ausgeführt, wie die seinerzeit mit ganzer Milch angestellten.

Das spez. Gewicht des aus fettfreier Milch abgeschiedenen Äthers wurde dem gleich gesetzt, welches gefunden wurde, als Wasser, Kalilauge und wasserhaltiger Äther genau so wie die entsprechende Mischung mit Milch behandelt wurde; das spez. Gewicht solchen Äthers ist geringer, als das des bei $17^1/_2{}^0$ mit Wasser gesättigten Äthers, nämlich 0,7211 gegen 0,7226. (Die verdünnte Lauge entzieht dem Äther merkwürdiger Weise Wasser.) Auch für die aus Magermilch abgeschiedene Ätherfettlösung beträgt die Korrektur für die Temperatur für einen Grad C. einen Grad am Aräometer (d. h. für 1 Grad C. über $17^1/_2{}^0$ ist 1 Grad am Aräometer hinzuzuzählen) und umgekehrt, wenn die Temperatur bei der Ablesung zwischen 16 und 19° C. liegt. Selbstverständlich ist für Magermilch ein besonders zu dem Untersuchungsapparate passendes Aräometer für die spez. Gewichte 0,743 bis 0,721 erforderlich. Dasselbe ist durch J. Greiner in München zu beziehen. (Z. des landw. Ver. in Bayern 1882. Heft 1. S. 18—21.)

8. Technische Chemie.

R. Cowper, Über die *Löslichkeit von Glas in gewissen Reagenzien.* Der Vf. hat zuerst die Einwirkung von Schwefelammonium auf Glas untersucht: 100 ccm desselben aus Ammoniak von 0,880 spez. Gewicht in der gewöhnlichen Weise bereitet, hinterließen 0,0015 g Rückstand. Ferner wurde Ammoniak in einer Röhre von hartem böhmischem Glase eingeschmolzen und 6 Tage auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dann mit HCl neutralisiert und der Rückstand geglüht. In der folgenden Tabelle sind die Gewichtsmengen der Rückstände angegeben, welche man beim Abdampfen von 100 ccm der verschiedenen Flüssigkeiten, nachdem sie auf das Glas eingewirkt hatten, erhielt:

H_2O	8,0 mg	und	10,0 mg
H_2S	12,5	„	8,7
Verdünnt. Am_2S (aus AmHO, 0,982)	49,6	„	52,5
Starkes Am_2S (aus AmHO, 0,880)	34,0	„	47,2
Verdünntes AmHO (0,982) . .	25,8	„	42,5
Starkes AmHO (0,880) . . .	7,5	„	7,7
AmHS (aus AmHO 0,982) . .	—	„	51,2 .

Hiernach besitzt eine verdünnte Lösung von AmHO und Am_2S eine ziemlich starke Wirkung auf das Glas. (Chem. N. **45.** 104—5. 10. [2.] März. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **41.** 254—58; C.-Bl. 1882. 254.)

K. W. Jurisch, Über *Reinigung von Sodalaugen mit Zink.* (Pol. Journ. **244.** 71—79. Anf. April.)

Adolf Frantz, *Eisen und Stahl im Altertume.* (B.- und H.-Z. **41.** 178—79. 12. Mai. Halberstadt.)

Lan, Über den *Einfluſs der Kompression auf die Härte des Stahles.* (C. r. **94.** 952—54. [3.*] April.)

Ch. Walrand, Über die *Entphosphorung des Roheisens im Bessemer-Converter.* (Rev. univers. 1881. Sept. und Okt.; B.- u. H.-Z. **41.** 160—63. Ende April.)

H. Le Chatelier, *Experimentaluntersuchungen über die Konstitution der Cemente und die Theorie ihres Erhärtens.* Der Vf. hat Untersuchungen über Portlandcemente ausgeführt, welche zwar noch nicht beendigt sind, jedoch in der nächsten Zeit nicht fortgesetzt werden können. Prüft man unter dem Polarisationsmikroskop einen dünnen Schliff der steinigen Masse, wie sie aus dem Zementofen kommt, und durch deren Zerkleinerung der käufliche Zement bereitet wird, so lassen sich verschiedene chemische Substanzen darin unterscheiden. Da eine mechanische Trennung behufs Analyse derselben nicht möglich war, so suchte Vf. ihre Natur dadurch zu bestimmen, daſs er ihre optischen Eigenschaften mit den verschiedenen Kalkverbindungen, welche er auf synthetischem Wege erzeugte, verglich. Folgendes sind die hauptsächlichsten Bestandteile:

1. *Eine Substanz, welche nicht auf das polarisierte Licht wirkt.* Sie besteht aus Calciumaluminat, welches reich an Kalk und manchmal auch mit freiem Kalk gemischt ist. Der Vf. hat festgestellt, daſs ein künstlich bereitetes Tricalciumaluminat, Al_2O_3, 3CaO, im regulären Systeme krystallisiert, und überdies hat er sich überzeugt, daſs in dem Gemenge nur Kalkverbindungen vorkommen, welche in diesem Systeme krystallisieren.

2. *Eine Substanz, welche auf das polarisierte Licht nur schwach einwirkt und sehr nette Krystallformen zeigt.* Dies ist ein Calciumsilicat, in welchem Vf. das hauptsächlichste, wenn nicht das einzige aktive Element der Cemente erblickt. Es macht immer den gröſsten Teil des Cementes aus, und mitunter besteht der Portlandcement ganz und gar daraus. Es ist jedenfalls Kalkperidot, SiO_2, 2CaO, welcher beim Brennen des Cementes aus der geschmolzenen Masse krystallisiert.

3. *Eine stark braun gefärbte Substanz, welche auf das polarisierte Licht wirkt.* Diese bildet den leichtest schmelzbaren Bestandteil der Cemente und ist ein Ferroaluminat des Calciums, ärmer an Kalk als das Tricalciumaluminat. Vf. giebt ihm die Formel:

$$2(AlFe)_2O_3, 3CaO.$$

Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung wurde dargestellt und zeigte bei ihrer Verbindung mit der geschmolzenen Masse Übereinstimmung mit letzterer. In Wasser ändert sie sich sehr langsam und verändert sich während des Erhärtens etwas.

4. *Kleine Krystalle, welche sehr energisch auf das polarisierte Licht wirken.* Diese sind wenig zahlreich und erleiden bei Berührung mit Wasser keine Veränderung. Wahrscheinlich sind es magnesiahaltige Verbindungen, da sich alle basischen Kalkverbindungen mit Wasser verändern.

Die wirksamen Bestandteile des Cements sind demnach in erster Linie ein Kalkperidot, $SiO_2,2CaO$, in zweiter Linie ein oder mehrere Eisen- und Kalkaluminate. Die Existenz krystallisierter Kalkaluminate in den Zementen ist bereits von Frémy angegeben worden, dessen Arbeit den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet.

Was andererseits die successiven Erscheinungen bei der Erhärtung der Cemente betrifft, so hat Vf. den Vorgang mikroskopisch verfolgt. Die Einwirkung des Wassers erzeugt mehrere Verbindungen; diejenige, welche die Hauptrolle bei der definitiven Erhärtung spielt, krystallisiert in hexagonalen Tafeln analog denen des Kalkhydrates CaO,HO. Es konnte hieraus noch nicht in genügender Menge gesammelt werden, um die Zusammensetzung davon zu bestimmen. Jedenfalls ist es ein vom Kalkperidot derivierendes Produkt; es ist in den Cementen, welche nur Kalk und keine Thonerde enthalten, viel reichlicher vorhanden. In den thonerdehaltigen Zementen beobachtet man ferner lange Nadeln, welche sich nach allen Richtungen hin verfilzen und deren Menge namentlich in den rasch erhärtenden Cementen groſs ist. Werden diese Krystalle an trockener Luft aufbewahrt, so verlieren sie Wasser und ziehen sich beträchtlich zusammen; in Wasser von 50° erhitzt, zerfallen sie in Pulver. Sie entstehen durch Einwirkung des Wassers auf das Tricalciumaluminat, was durch direkte Vergleichung bewiesen wurde. Vf. hat ferner konstatiert, daſs die letztere Verbindung $Al_2O_3,3CaO$ sich in reinem Wasser im Verhältnisse von 0,3 g per Liter löst und in salzhaltigem Wasser beträchtlich stärker, aber nicht ohne sich teilweise zu zersetzen. Diese Bemerkungen erklären das in der Praxis beobachtete verschiedenartige Verhalten der langsam und der schnell erhärtenden Cemente.

Auſserdem hat der Vf. während des Erhärtens noch die Entstehung anderer Substanzen beobachtet, welche nicht auf das polarisierte Licht wirken, doch konnte weder die Zusammensetzung noch die Rolle derselben erkannt werden.

Der Kalkperidot besitzt eine bemerkenswerte Eigenschaft, welche den Schlüssel einer bei der Fabrikation der Cemente häufig beobachteten Erscheinung abgiebt. Bis zum Erweichen, d. h. bis zum Schmelzpunkte des weichen Eisens erhitzt und dann allmählich zur Abkühlung gebracht, bildet er zuerst eine steinige, halb durchscheinende Masse, welche sich bald desaggregiert und zuletzt in ein unfühlbares Pulver verwandelt, welches aus Krystallfragmenten von auſserordentlicher Kleinheit besteht. Wenn die Krystallisation aber bei einer weniger hohen Temperatur erfolgt, so tritt ein solches Zerfallen bei der Abkühlung nicht ein. (C. r. **94**. 867—69. [27.*] März.)

Ed. Landrin, *Untersuchungen über die Löslichkeit des Calciumaluminates in Wasser. Einfluſs dieser Löslichkeit auf die Erhärtung hydraulischer Substanzen.* Die vorstehende Mitteilung von Le Chatelier veranlaſst den Vf., mehrere, bei der französischen Akademie am 15. April 1878, resp. den 27. Januar 1879 und den 20. Febr. 1882 niedergelegte versiegelte Packete eröffnen zu lassen, in denen er Versuche über die Löslichkeit der Calciumaluminate in $Al_2O_3,2CaO$ und Al_2O_3,CaO in Wasser mitteilt, und diese Thatsache in Beziehung zur Erhärtung der Cemente setzt. (C. r. **94**. 1054—55. [10.*] April.)

E. Bauer, Über den *Einfluſs der Invertierung auf die Gärung des Rohrzuckers.* Nach Berthelot und Béchamp erfolgt der Zerfall des Rohrzuckers in Dextrose und Lävulose unter dem Einflusse von Hefe auſserhalb der Zelle, und zwar in kürzester Zeit und unabhängig von der (langsamer als der Zerfall verlaufenden) Gärung. Dumas' Versuche führten zu dem gegenteiligen Resultate. Vf. stellte nun vergleichende Versuche über die Gärung von mit Salzsäure invertierter und nachher wieder neutralisierter Zuckerlösung, sowie andererseits von nicht invertierter Rohrzuckerlösung an. Der von Berthelot und B. ausgesprochenen Ansicht zufolge wäre ein in beiden Versuchsreihen gleichmäſsiges Fortschreiten der Gärung zu erwarten, während sich im Gegenteile zeigte, daſs bei invertiertem Zucker die Gärung, namentlich anfangs, viel rascher fortschreitet; das Gärungsverhältnis war nach:

19 Std.	42 Std.	68 Std.
10 : 1	40 : 21	78 : 51.

Für Zwecke der Schnellgärung empfiehlt sich sonach vorgängiges Invertieren mit Säure. (Listy chem. 133—35. Febr.)

J. Pecold, Über ein *Verfahren des Mitdämpfens von Zuckerrübe beim Verarbeiten der Kartoffel in Brennereien.* Vf. beschreibt ein Verfahren, wonach sich unter Anwendung der gewöhnlichen Kartoffeldämpfer ohne jegliche Modifikation derselben mit Vorteil gleichzeitig mit Kartoffeln auch Rübe (bis 30 p. c.) dämpfen läſst. (Listy chem. **6**. 129 bis 132. Febr.)

F. Musculus und **C. Amthor**, Über *einige Weine des Jahrganges 1879.* (Ztschr. anal. Chem. **21**. 192—95. April. [31. Aug. 1881.] Straſsburg.)

P. Pastrovich, *Notiz über künstlich gefärbte Rotweine.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 808. 24. April. [20. März.] Graz.)

Leo Liebermann, *Schweflige Säure im Weine.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 437—39. 13. März. [16. Febr.] Budapest.)

F. Jean, Über die *Klärung der Moste, welche zur Fabrikation des Champagners bestimmt sind.* (C. r. **94**. 800—2. [20.*] März.)

M. Nencki, Über die *Zulässigkeit gegipster Weine.* Auf grund seiner Untersuchungen gelangt Vf. zu folgendem Ergebnisse:

1. Die Gesundheitsschädlichkeit gegipster Weine, welche auch mehr als 2 g im Liter enthalten, ist bis jetzt durch zweifellose Thatsachen nicht erwiesen; andererseits steht es fest, daſs bei Genuſs stark gegipsten Weines einzelne Inkonvenienzen beobachtet sind und daſs bei fortgesetztem Gebrauche stark gegipster Weine ein Schaden für die Gesundheit entstehen kann.

2. Aus diesen Gründen erscheint es ungerechtfertigt, den Verkauf gegipster Weine ohne jede Beschränkung zuzulassen. Das absolute Maſs der Zulässigkeit wird bei jedem Mangel an positiven Erfahrungen einigermaſsen willkürlich gegriffen werden müssen; Vf. hält dafür, daſs die in der (Schweizer) Verordnung, betr. die Untersuchung geistiger Getränke vom 10. Herbstmonat 1879, § 23 gegebenen Vorschriften in der Hauptsache zutreffend sind. Sie bieten einerseits dem Publikum genügende Sicherheit gegen Erkrankungen infolge Genusses gegipster Weine; andererseits belästigen sie die Produzenten und Händler nicht mehr, als dies in Frankreich geschieht, also demjenigen Staate, welcher an der Zulassung gegipster Weine ein weit höheres Interesse haben muſs, als der Kanton Bern. (Journ. prakt. Chem. **25**. 284—99. Anf. Mai. [20. Febr.] Bern.)

Fr. Stolba, *Analyse eines Konservesalzes.* Ein solches, das ausgebreitete Verwendung zum Fleischpöckeln für Selcher findet, ergab sich als ein Gemenge von 52,8 p. c. Kochsalz mit 47,2 p. c. krystallisierter Borsäure. (Listy chem. **6**. 107. Januar. Prag, Techn. Labor. d. böhm. Technik.)

John Pattinson, Über das *Albocarbonlicht.* (Chem. N. **45**. 106—8. 10. März. [26. Jan.] Newcastle-upon-Tyne. Chem. Soc.)

H. Debus, *Chemische Theorie des Schieſspulvers.* Rede, gehalten am 23. Febr. vor der London Royal Society. (Chem. N. **45**. 91. 3. März.)

A. Stutzer, G. Fassbender und **W. Klinkenberg**, Über die *Bestandteile der wichtigsten Nahrungsmittel für Kranke und Kinder, und zur Ernährung empfohlenen Geheimmittel.* In folgenden Substanzen haben die Vff. den Gesamtstickstoff, den Proteïn- und Nucleïnstickstoff, das verdauliche Eiweiſs, das Fett, die Kohlehydrate, Mineralstoffe, Phosphorsäure und das Wasser bestimmt:

1. Nestle's Kindermehl von Henri Nestle in Vevey. 2. Wahl's Kindermehl von F. A. Wahl in Neuwied. 3. Göttinger Kindermehl von Faust und Schuster in Göttingen. 4. Timpe's Kindernahrung (Kraftgies) von Theodor Timpe in Magdeburg. 5. Präpariertes Hafermehl von W. C. H. Weibezahn in Fischbach. 6. Präpariertes Hafermehl von C. H. Knorr in Heilbronn. 7. Revalescière von Du Barry in London. 8. Hartenstein's Leguminose von Hartenstein und Co. in Chemnitz. 9. Malto-Leguminose von Starker und Pobuda in Stuttgart. 10. Malzextrakt nach Dr. Linck, fabriziert von M. Koch und Co. in Stuttgart. 11. Liebe's Nahrungsmittel von Paul Liebe in Dresden. 12. Loefflund's Kindernahrung von Ed. Loefflund in Stuttgart. 13. Hoff's Malzextrakt von Joh. Hoff in Berlin. 14. Frisches Weiſsbrot. 15. Rheinisches Schwarzbrot. 16. Kinderbiskuit (Arrow root-Biskuit von Huntley u. Palmers). 17. Entölter Kakao. 18. Kondensierte Milch der Anglo-Swiss condensed Milk Co. in Cham. 19. Hühnereier. 20. Mageres Rindfleisch. 21. Hühnerfleisch, von der Brust eines jungen Huhnes entnommen. 22. Schinken, geräucherter westfälischer. 23. Liebig's Fleischextrakt. 24. Kaviar, russischer. 25. Austern von Ostende.

Die den Stickstoff betreffenden Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es ist darin angegeben, wieviel von dem in den Untersuchungsobjekten enthaltenen Stickstoffe vorhanden ist in Form von:

	Löslichen Stickstoffverbindungen (Amiden, Kreatin etc.)	Verdaulichem Eiweifs	Nucleïn
NESTLE's Kindermehl	4,22 p. c.	91,68 p. c.	4,10 p. c.
WAHL's „	—	95,86	4,14
Göttinger „	3,76	91,91	4,33
TIMPE's „	13,00	67,13	19,87
Hafermehl von WEIBEZAHN	13,52	85,84	0,64
„ „ KNORR	8,10	91,32	0,58
Revalescière	11,83	84,73	3,44
HARTENSTEIN's Leguminose			
Mischung I	11,42	84,88	3,70
„ II	13,70	83,75	2,55
„ III	11,45	85,27	3,38
Maltoleguminose	8,63	85,76	5,61
Malzextrakt nach LINCK	33,00*	67,00	—
LIEBE's Nahrungsmittel	36,58*	63,42	—
LÖFFLUND's Kindermehl	27,95*	72,05	—
HOFF's Malzextrakt	66,66*	33,34	—
Frisches Weifsbrot	2,28	94,05	3,67
Rheinisches Schwarzbrot	13,28	70,30	16,42
Kinderbiskuit	—	91,26	8,74
Entölter Kakao STOLLWERK			
Nr. I	31,43**	33,34	35,33**
desgl. „ II	26,95**	40,61	32,44**
Entölter Kakao LOBECK	29,79**	22,62	47,83**
Kondensierte Milch	—	100,00	—
Eiereiweifs	—	100,00	—
Eigelb	7,18	83,16	9,66
Mageres Rindfleisch, roh	11,10	87,76	1,14
Ausgekochtes Rindfleisch	1,54	97,07	1,38
Rindfleischsuppe	57,92	42,08	—
Hühnerfleisch	14,42	84,46	1,12
Geräucherter Schinken	20,60	77,81	1,59
LIEBIG's Fleischextrakt	92,31	7,69	—
Kaviar	4,90	90,50	4,60
Austern	26,45	70,22	3,33

(Rep. anal. Chem. **2**. 161—69. 1. Juni.)

* Incl. Peptone. ** Incl. Theobromin.

Kleine Mitteilungen.

Die Bestandteile des Ingwers, von TRESH. Das Ätherextrakt des Ingwers enthält nach dem Vf. außer dem flüchtigen Öle und dem wirksamen, stechend schmeckenden Körper verschiedene andere Körper, namentlich drei Harze und ein Terpen. Eines der Harze ist neutral. Die empirische Formel desselben ist $C_{16}H_{24}O_8$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es eine krystallisierbare Säure, wahrscheinlich Protokatechinsäure. Die beiden anderen Harze, möglichst von dem wirksamen Bestandteile des Ingwers befreit, sind sauer und werden aus der alkoholischen Lösung durch neutrales und basisches essigsaures Blei gefällt. Formel des a-Harzes $C_{46}H_{34}O_{10}$, für das β-Harz $C_{46}H_{60}O_8$. Sie geben beide beim Schmelzen mit Kalihydrat Protokatechinsäure.

Das Terpen, möglichst von den begleitenden Körpern befreit, gab bei der Analyse Resultate, die auf die Formel $n(C_{10}H_{18})$ leiteten. (Pharm. Journ. and Transact. [3.] **610**. 721; Arch. Pharm. [3.] **20**. 372. Ende Mai.)

Über Argentine, von C. PUSCHER. Über die Bereitung und Verwendung des Zinnschwammes, reduzierten Zinns, das unter dem Namen Argentine zum Bedrucken von Geweben und Papier Verwendung findet, giebt Vf. einige Mitteilungen im „Kunst und Gewerbe". Danach müssen, um ein brauchbares Präparat zu erhalten, welches leicht, hellgrau von Farbe und deckend, wie Bleiweifs ist, hauptsächlich zwei Bedingungen erfüllt werden. Zunächst mufs die dazu verwendete, stark mit käuflicher Salzsäure angesäuerte Zinnsalzlösung sehr stark mit Wasser verdünnt sein, und zwar so, dafs auf 120 g Zinnsalz 60 l Wasser kommen. Und weiter mufs der durch hineingestellte Zinkstäbe erzeugte, meist auf der Oberfläche schwimmende Zinnschwamm vorsichtig, ohne ihn zu drücken, in ein Sieb gesammelt, mit Wasser abgespült und warm getrocknet werden. Er läfst sich dann in einer Reibschale mit Wasser fein reiben und durch ein Haarsieb schlämmen, ohne Metallglanz anzunehmen. Man reibt nun die abgesetzte Argentine mit einer entsprechenden Menge Stärkekleister ab und verwendet sie dann zum Anstreichen oder Drucken von Silberpapier und Gewebestoffen. Die im Siebe zurückbleibenden kleinen Mengen Zinnschwammes werden in einer Mischung aus gleichen Teilen Wasser und Salzsäure aufgelöst und der nächsten Zinnsalzlösung zugegeben. In derselben Wassermenge kann man wohl zehn- bis dreizehnmal die Zinnschwammfabrikation vornehmen. Das in dem Wasser als Nebenprodukt angesammelte Chlorzink kann eingedampft als Lötwasser oder auch zum Reinigen der zu verzinnenden Eisenwaren Verwendung finden.

Das graue Zinnpulver kann zu einer höchst ökonomischen Verzinnungsart für alle Metalle, Blei ausgenommen, verwendet werden. Man rührt dazu das Zinnpulver mit einer heifsen gesättigten Salmiaklösung in Wasser zu einem Brei an, überstreicht damit mittels eines Pinsels die zu verzinnenden metallischen Gegenstände und setzt sie der Hitze einer Spirituslampe oder eines BUNSEN'schen Brenners aus. In etwa einer Minute ist die Verzinnung fertig, die nun, mit Wasser abgewaschen und mit Kreide geputzt, schönen Glanz erhält. Stärkere Verzinnung erhält man durch wiederholten Anstrich vor oder nach dem Erhitzen. Es lassen sich auch auf diese Weise mit äufserst geringen Mengen Zinn beschädigte Stellen an verzinnten Metallgegenständen jeder Gröfse ausbessern und ebenso, da die Argentine sehr deckend ist, weifse Dessins auf anderen Metallen herstellen. Vermischt man die Argentine mit 5—10 p. c. reduziertem Antimon und 5 p. c. Salmiakpulver und rührt das Gemisch mit Wasser zum Brei, so erhalten die damit bestrichenen und dann erhitzten metallischen Gegenstände einen noch weifseren, härteren Überzug von Britanniametall. Das reduzierte Antimon schlägt sich als schwarzes Pulver aus einer mit gleichen Teilen Wasser verdünnten Antimonchloridlösung, der noch bis zum Verschwinden des entstandenen weifsen Niederschlages kleine Mengen Salzsäure hinzugefügt werden, durch Einlegen von Zinkstäben nieder. Sowohl die Argentinfabrikation, wie auch die des reduzierten Antimons müssen wegen Abzug der schädlichen Gase im Freien oder unter einem Schlotmantel bereitet werden. Das reduzierte Antimon braucht blofs gewaschen, auf einem Filter gesammelt und getrocknet zu werden.

Um Zinkwaren mit einer dauerhaften Schicht Zinn oder Britanniametall zu überziehen, überstreicht man dieselben nach einer Richtung hin mit einer konzentrierten Zinnsalzlösung in Wasser, in der man noch etwa 5 p. c. Salmiak aufgelöst hat. Hierauf trocknet man das auf demselben gebildete reduzierte Zinn und erhitzt bis zur Schmelzung desselben. Wenn durch wiederholtes Bestreichen der Zinkwaren kein grauer Niederschlag entsteht, so kann man versichert sein, dafs die Zinnschicht vollkommen ist. Zinkbleche müssen nochmals gewalzt werden. Auf Eisen erzeugt man durch Zusatz von 30 p. c. Zinkgrau (reduziertem Zink, ca. 30 bis 35 Pfge. pro Pfund kostend) zu dem reduzierten Zinn und Salmiak eine höchst dünne und billige Verzinnung.

Die Fabrik chemischer Fabrikate von OPPLER und CO., Fürther Kreuzung, befafst sich mit der fabrikmäfsigen Darstellung der Argentine und liefert 1 kg zu 5 M. (D. Ind.-Ztg. **23.** 255. 28. Juni.)

Endreaktion bei der Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung. Um bei der Bestimmung des Zuckers mit FEHLING'scher Lösung nicht vor jedem weiteren Zuckerzusatze das Absetzen des Kupferoxyduls abwarten zu müssen, empfiehlt man folgendes Verfahren: Man legt zwei Filtrierpapierscheibchen aufeinander und bringt auf das obere einen Tropfen der kochenden Mischung von FEHLING'scher Lösung und zuckerhaltiger Flüssigkeit, in der das Kupferoxydul suspendiert ist; man filtriert also einen Tropfen ab und betupft auf der unteren Papierscheibe den filtrierten Tropfen mit gelbem Blutlaugensalze; ist noch unzersetztes Kupfersulfat in der Flüssigkeit, so umgiebt sich der Fleck beim Austrocknen an der Flamme mit einer rosafarbenen Zone; ist nur noch eine Spur Kupfersulfat in Lösung, so genügt ein Tropfen verdünnte Essigsäure, die charakteristische Rosafärbung hervorzubringen. Nach jeweiligem Zuckerzusatze wiederholt man die Operation, bis die Rosafärbung sich nicht mehr einstellt; man erhält dann auf Zusatz von Essigsäure in der Wärme eine blaue Zone, von der Zersetzung des Ferrocyankaliums herrührend. Da bei einiger Übung vier- bis fünfmalige Probe ausreicht, so wird das Resultat durch die weggenommenen Tropfen kaum merklich beeinträchtigt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **5.** 427.)

Die Fehlerquellen der Eisenbestimmung in Erzen durch die Zinnchlorürmethode, von C. F. Föhr. In der neuesten Zeit bedient man sich in Deutschland in Eisenhüttenlaboratorien mit Vorliebe der Zinnchlorürmethode zur Eisenbestimmung, weil man mit derselben rasch unter sich übereinstimmende Resultate erhält, die sich auch den gewichtsanalytischen Bestimmungen sehr nähern. Die Methode scheint also allen Ansprüchen der Praxis zu genügen. Trotz ihrer guten Ergebnisse ist sie jedoch mit ganz bedeutenden Fehlerquellen behaftet, die sich aber zum allergröfsten Teile kompensieren, so dafs das Endresultat schliefslich doch richtig wird. Es dürfte nun vielleicht von einigem Interesse sein, diese Fehlerquellen näher zu betrachten, um wenigstens eventuell das Übergewicht des einen Fehlers über den anderen, entgegengesetzt wirkenden, thunlichst abzuschwächen.

Bekanntlich werden die oxydischen Erze bei dieser Bestimmungsmethode durch längeres Digerieren mit rauchender Salzsäure bei ca. 50° C. zersetzt und dann ein bestimmtes Quantum der Lösung zum Sieden erhitzt und kochend heifs titriert. Schon bei der Aufschliefsung, namentlich wenn dieselbe in einer flachen Schale und nicht in einem Glaskolben vorgenommen wird, verflüchtigt sich mit den Salzsäuredämpfen ein nicht ganz unbedeutender Teil des Eisenchlorides, namentlich bei längerer Digestion und bei konzentrierten Lösungen. Das Eisenchlorid wird wohl zum kleinsten Teil mechanisch von den Salzsäure- und Wasserdämpfen mitgerissen, es ist vielmehr wahrscheinlich, dafs es in diesen Dämpfen gelöst ist. Man hat ja neuerdings vielfach darauf hingewiesen, dafs auch Gase unter Umständen Lösungsmittel für feste Körper sein können. Von der Thatsache, dafs aus konzentrierten Lösungen schon bei 50° C. sich Eisenchlorid verflüchtigt, kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Aufschliefsung in einer kleinen Retorte mit sehr kurzem Halse vornimmt. Die dabei in der Vorlage aufgefangene Salzsäure wird stets mehr oder minder Eisenchlorid enthalten. Noch mehr geht natürlich bei erhöhter Temperatur, namentlich bei Siedehitze fort, auf welch' letztere ja bekanntlich die zu titrierende Lösung gebracht werden soll, wie auch Ledebur in seinem Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, S. 21, vorschreibt. Dieser Umstand führt also zu niedrigen Resultaten. Bei sehr vielen Erzen treten aber auch Fehlerquellen auf, welche den Eisenchloridverlust zum gröfsten Teile kompensieren. So enthält eine grofse Anzahl von Brauneisensteinen etwas Braunstein, ebenso führen manche Hämatite ihren Mangangehalt in Form von MnO_2. Beim Zersetzen solcher Erze mit Salzsäure entsteht dann freies Chlor, das zum Teil durch die Eisenchloridlösung absorbiert wird. Ganz entfernen läfst sich das freie Chlor nur durch andauerndes Kochen, und das würde wieder zu Chloridverlusten führen. Ähnlich ist es beim Aufschliefsen von oxydulhaltigen Erzen, die durch freies Chlor (aus chlorsaurem oder übermangansaurem Kali) vor dem Titrieren höher oxydiert werden müssen. Das gewöhnlich richtige Endresultat erklärt sich nun leicht dadurch, dafs beide Fehler: Verflüchtigung von Chlorid und Zurückhalten von Chlor, schon bei der Titerstellung der Zinnchlorürlösung in Wirkung treten. Man hat also nur dafür zu sorgen, dafs die eine Fehlerquelle die andere nicht zu bedeutend überwiegt, und zwar wird wohl meist der Chloridverlust der gröfsere Fehler sein. Demselben läfst sich aber in der Hauptsache dadurch begegnen, dafs man die Aufschliefsung nicht in flachen Schalen, sondern in Glaskolben vornimmt, so dafs die im kälteren Halse kondensierte chloridhaltige Salzsäure immer wieder zurückfliefst. Sehr gut eignen sich für diesen Zweck die Becherkolben nach W. Knop. Einem etwaigen zu hohen Braunsteingehalt eines Erzes läfst sich durch stärkeres Glühen vor dem Aufschliefsen begegnen. Freilich wird dadurch die Zersetzung selbst schwieriger. (B.-H.-Z. **41**. 252. 30. Juni.)

Galvanisieren und Vernickeln des Eisens in Nordamerika. Das Galvanisieren von Eisenblechen geschieht in Cleveland, Ohio, auf folgende Weise: Eine Anzahl schwarzer Eisenbleche stellt man in einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Holzbottich auf die Kante, in welchen man Dampf einleitet. Die Bleche werden mittels Zangen voneinander entfernt gehalten, damit die Säure auf alle Teile derselben einwirken kann. Sind sie hinreichend gebeizt, so schafft man sie in einen anderen Holzbottich, der mit fliefsendem Wasser angefüllt ist, und in dem man sie auf die Seite legt. Aus diesem werden die Bleche einzeln herausgenommen, wobei man sie untersucht; bemerkt man einzelne Unebenheiten, so kratzt man dieselben ab. Hierauf legt man sie in einen anderen Wasserbottich zum weiteren Abspülen und bringt sie dann in einen Holzbottich, der mit roher Salzsäure von der Stärke angefüllt ist, wie sie gewöhnlich im Handel vorkommt. Von hier legt man sie auf einen auf Schienen laufenden kleinen Eisenwagen, welcher 20 auf die Kante gestellte Bleche mit je $^1/_2$ Zoll Zwischenraum aufnimmt. Diesen Wagen schafft man in einen nahegelegenen Trockenofen, der zwei Wagen aufnimmt, und diese Arbeit erfolgt in der Weise kontinuierlich, dafs der eine Wagen hervorgeschoben wird, während man den anderen hineinstöfst. Den Trockenofen heizt man dadurch, dafs die Verbrennungsprodukte der zugehörigen Feuerungsanlage in Kanälen rund um den Ofen und unter seinem Boden hinziehen. Die Bleche werden hier in ungefähr 20 Minuten getrocknet.

Die aus Schmiedeeisen gefertigten Verzinkungspfannen sind 8—12 Fufs lang, 2 Fufs breit und 3 Fufs 6 Zoll bis 4 Fufs 2 Zoll tief und nehmen 18—25 t geschmolzenes Zink auf. Der Kessel ruht mit seinem ganzen Boden auf Mauerwerk, rund herum wird derselbe von 12 Zoll

schlagen sich im Absorptionsgefäfs nieder, es braucht kein grofser Überschufs von Luft mit geheizt zu werden, und die Gase enthalten hinreichend schweflige Säure zur Schwefelsäuredarstellung.

Es läfst sich nach diesem Verfahren u. a. aus gold- und silberhaltigem Kupferstein das Gold nebst einem Teil Silber, aus gemischten Blei- und Kupfersteinen gold- und silberhaltiges Werkblei einerseits und gold- und silberfreier Kupferstein andernteils abscheiden. Sollte der Bleigehalt zu gering sein, um alles Edelmetall mit zu Boden zu nehmen, so kann man noch Schwefelblei zusetzen und das Gebläse wieder anlassen. Da mit den Edelmetallen auch verunreinigende Metalle, wie Antimon und Zinn, ins Werkblei gehen, so erfolgt ein sehr reiner Kupferstein. Silber- und goldhaltiger Bleistein liefert, nach diesem Verfahren behandelt, eine geringe Menge Werkblei, in welchem sich die Edelmetalle konzentrieren.

Als Apparate könnten im Grofsen Flammöfen mit überschlagender Flamme, für die Behandlung grofser Massen, und wenn es auf eine gleichzeitige Scheidung der Metalle nicht ankommt, angewendet werden, sonst gut konstruierte geschlossene Tiegelöfen zur Benutzung der schwefligen Säure. (B.-H.-Z. **41.** 152—53. 21. April.)

Inhalt: Arnold, C., Freie Fettsäure in frischer Kuhmilch 530; Titration des Harnstoffes 532. — Bauer, E., Einfl. der Invertierung auf die Gärung des Rohrzuckers 537. — Baumann, E., und C. Preusse, Synthetische Prozesse im Tierkörper 530. — Biel, J., Prollius'sche Untersuchungsmethode der Chinarinden 533. — Cowper, R., Löslichkeit von Glas in Reagenzien 536. — David, J., Bestimm. des Glycerins in Fetten 533. — Debus, H., Chem. Theorie des Schiefspulvers 538. — Föhr, C. F., Eisenbestimm. in Erzen 541. — Frantz, A., Eisen und Stahl im Altertume 536. — Fubini, S., Übergang des Chloroforms in den Harn 530. — Galvanisieren und Vernickeln des Eisens 541. — Gröger, M., Best. von Neutralfett in Fettsäuregemengen 532. — Jean, E., Klärung der Moste 538. — Jurisch, K. W., Reinigung von Sodalaugen mit Zink 536. — Kayser, R., Bestimm. von Extrakt und Glycerin im Wein 532. — Ladureau, Phosphorsäuregehalt der Ackererde in Frankreich 529. — Lan, Einfl. der Kompression auf die Härte des Stahls 536. — Landrin, E., Löslichkeit des Calciumaluminates in Wasser 537. — Le Chatelier, H., Konstit. der Cemente 536. — Liebermann, L., Schweflige Säure im Wein 538. — Mandelin, Salicylsäure in Violaarten 529. — Müller, A., Bestimm. der Bodenabsorption 530. — Musculus, F., und C. Amthor, Weine von 1879 537. — Nencki, M., Zulässigkeit gegipster Weine 538. — Pastrovich, P., Künstl. gefärbte Rotweine 538. — Pattinson, J., Albocarbonlicht 538. — Pecold, J., Mitdämpfen der Zuckerrübe beim Verarbeiten der Kartoffel in Brennereien 537. — Puscher, Argentine 540. — Roessler's Verfahren zur Abscheidung von Gold, Silber, Blei und Kupfer aus Schwefelmetallen durch Aufblasen von Luft 543. — Sacc, Pflanzen aus Uruguay 529. — Schulze, Bestimm. der Eiweifsstoffe und der nicht eiweifsartigen Stickstoffverbb. in Pflanzen 532. — Soxhlet, F., Aräometrische Fettbestimmungsmethode für Magermilch 533. — Stolba, Fr., Analyse eines Konservesalzes 533. — Stutzer, A., G. Fassbender und W. Klinkenberg, Nahrungsmittel für Kranke und Kinder 538. — Thaer, Fehlergrenzen bei Felddüngungsversuchen 530. — Thresh, Bestandteile des Ingwers 539. — Walrand, Ch., Entphosphorung des Roheisens 536. — Warington, Bestimm. der Salpetersäure im Boden 532. — Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung 540.

ANZEIGEN.

HINTERLASSENE BIBLIOTHEKEN
und
Einzelne Werke
kauft zu guten Preisen
Ed. Weidlich's Antiquariat in Leipzig, Markt 10.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Continentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 35. **Chemisches Central-Blatt.** 30. August 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Kurd Lasswitz, *Die Lehre von den Elementen während des Überganges von der scholastischen Physik zur Korpuskulartheorie.* Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit einem sehr wenig bekannten Gebiete der Geschichte der theoretischen Physik, indem sie die Entwickelung der physikalischen Grundbegriffe vom Ende des 15. bis zum Anfange des 17. Jahrhunderts untersucht, also in einer Zeit, in welcher das geschlossene System der aristotelischen Philosophie zerfällt, und die Neugeburt der Naturwissenschaft sich vorbereitet. Es wird dabei versucht, die Abhängigkeit der physikalischen Grundanschauungen von den herrschenden Richtungen der Philosophie einerseits und die Beeinflussung der Umgestaltung der allgemeinen philosophischen Weltansicht durch das Suchen nach brauchbaren Prinzipien der Naturerkenntnis andererseits an der Hand eingehenden Quellenstudiums in neues Licht zu stellen. Zunächst liefert der Neuplatonismus eine Reihe von Gedanken, welche auf die Gestaltung der Physik bedeutsame Einwirkungen ausüben. Hierhin gehört der Hinweis auf eine Erneuerung der Atomistik, welcher durch die Erkenntnistheorie des Nikolaus Cusanus gegeben wird. Von direkterem Einflusse jedoch auf die Entwickelung der Physik ist die neuplatonische Lehre von der Weltseele, welche — unter Verschmelzung mit der aristotelischen Lehre vom Äther und der Lebenswärme, der stoischen von den *λογοι σπερματικοι* und der alchymistischen von der *quinta essentia* — zu dem die ganze Welt durchdringenden, gestaltenden und belebenden *spiritus mundi* oder Weltäther wird. Zugleich erleidet der Begriff der Elemente als der Grundbestandteile der Körper durch den Einfluſs der Alchymisten die erste Veränderung. Basilius Valentinus und besonders Paracelsus verwerfen das Dogma von der Einfachheit der aristotelischen Elemente, setzen an Stelle der Qualitäten der Elemente die Substanzen Sulphur, Sal, Mercurius und bereiten damit den Begriff des chemischen Körpers vor. Bei den Physikern tritt nun allmählich ein Eklektizismus auf, indem dieselben sich nicht mehr streng an die aristotelischen vier Elemente halten, sondern auch andere Ansichten herbeiziehen. Das Feuer wird zuerst aus der Zahl der Elemente gestrichen. Paracelsus, Cardano, Gilbert, Keppler u. v. a. stimmen darin überein. Eine besondere Diskussion erfährt die Theorie von den Beziehungen zwischen Wasser, Dunst und Luft. Hierbei sind die Ansichten Gilbert's und Bodin's von besonderer Wichtigkeit. Der letztere fördert den Fortschritt in der Erkenntnis der Aggregatzustände wesentlich, indem er die Begriffe Tropfbarkeit und Fluidität im Begriffe der Flüssigkeit scheidet. Die entscheidende Umwälzung tritt nun mit der Einsicht ein, daſs die Elemente nicht in einander verwandelbar sind. Dies lehrt zuerst Jean d'Espagnet, welcher als ein spezieller Vorgänger van Helmont's erkannt wird. Die Ansichten dieser beiden Chemiker, welche besonders die Unverwandelbarkeit von Luft und Wasser hervorheben, streifen schon überall an die Korpuskulartheorie und die molekulare Auffassung der Materie. Indem die Belebung der Natur als unzureichendes Erkenntnismittel sich herausstellt und durch die Galilei'sche Mechanik ersetzt wird, gewinnt infolge der Verteidigung der Atomistik durch Bruno, Lubin, Baco, Sennert und Basso (den Vorgänger Gassendi's) die korpus-

kulare Theorie der Materie immermehr Boden bei den Physikern. Der Begriff des aristotelischen Elements verliert seine Bedeutung und wird ersetzt durch das Atom. Der Nachweis des allmählichen Entstehens jener der heutigen Physik so wichtigen Grundbegriffe und ihr Zusammenhang mit der Philosophie des Altertums dürfte wohl auch für den modernen Physiker von Interesse sein. (Progr. d. Gymn. Ernest. Gotha 1882; Beibl. 6. 424—25. Berlin.)

F. Braun, Über die *Elektrizitätsentwickelung als Äquivalent chemischer Prozesse.* (WIED. Ann. 16. 561—94. Anf. Juli. [März.] Strafsburg.)

Berthelot, Über die *elektromotorische Kraft eines Zinkkohleelementes.* Vf. hat die elektromotorische Kraft eines Zink (amalgamiert) -Kohle (verd.)-Schwefelsäureelementes mittels eines MASCART'schen Elektrometers bestimmt. Diese Kraft nimmt infolge der Polarisation sehr rasch ab, und die chemischen Wirkungen, welche dasselbe hervorbringen kann, variieren in demselben Sinne. Sobald das Element geschlossen ist, übersteigt die elektromotorische Kraft die eines Zinkplatinelementes etwa in dem Verhältnis von 1,76 : 1 und die eines DANIELL-Elementes im Verhältnis 1,29 : 1, d. h. sie ist ungefähr gleich der Summe der Kräfte von 1 DANIELL- und 1 Zinkkadmiumelement. Im Moment der Schliefsung ist die betreffende Kraft noch gröfser und beträgt im Vergleich mit 1 DANIELL etwa 1,37, sinkt aber sehr rasch auf 1,30 bis 1,29. Wenn der Strom durch einen Kupferdraht von ungefähr $^3/_4$ mm Durchmesser und 0,2 m Länge eine Minute lang geschlossen ist, so sinkt die Kraft etwa auf 1 DANIELL (0,995 : 1) herab; in diesem Moment werden zwei Zinkkohleelemente durch drei Zinkplatinelemente übertroffen. Nach mehrstündiger Schliefsung hat man nur noch 0,83, d. h. etwa die Hälfte eines Zinkplatinelementes. Endlich nach 36 stündiger Schliefsung kann 1 DANIELL, selbst 2 Zinkkohleelemente übertreffen, wenigstens in den ersten Momenten nach Schliefsung des Stromes und nach Verbindung der beiden Pole mit dem Elektrometer. Wenn der Vf. diese Einschränkung macht, so geschieht es, weil die elektromotorische Kraft, welche unmittelbar nach der Schliefsung gesunken ist, allmählich wieder steigt, sobald man den Strom öffnet; das Elektrometer zeigt diese Variation sehr deutlich an. Einige Minuten nach der Schliefsung des Stromes wurde die elekromotorische Kraft eines Zinkkohleelementes im Vergleich zu 1 DANIELL gleich 0,67 gefunden; kurz darnach stieg sie auf 0,74, dann auf 0,83 und endlich auf 0,98, worauf sie nahezu stationär blieb. Ebenso wurde nach mehrstündiger Schliefsung des Stromes gefunden: 0,52, dann 0,63 und zuletzt 0,76, welcher Wert ungefähr dem eines Zinkplatinelementes entspricht. Es genügt, die Säule auseinander zu nehmen und die Kohle sowie das poröse Gefäfs mehrere Stunden lang in reinem Wasser zu waschen, um die ursprüngliche elektromotorische Kraft wieder hervorzubringen.

Es geht hieraus hervor, dafs es sich hierbei um die den Physikern genügend bekannte Erscheinung der Polarisation handelt. Hierbei entstehen, wie man weifs, auf den Elektroden mehr oder weniger komplexe Verbindungen, durch deren Gegenwart elektrische Ströme von entgegengesetztem Zeichen hervorgerufen werden. Diese Verbindungen sind übrigens zweierlei Art: die einen sind beständig und können durch Waschen beseitigt werden, wodurch das Element seine ursprüngliche elektromotorische Kraft wieder gewinnt, die anderen sind weniger beständig, dissociierbar (kondensierte Gase in Form von Verbindungen, analog den Hydrüren des Platins) und durch Diffusion, sowie durch den oxydierenden Einflufs der Luft zerstörbar, wie sich aus der Variation der elektromotorischen Kraft nach Öffnung des Stromes ergiebt.

Wie dem auch sein mag, so ergiebt sich aus den vorliegenden Thatsachen, dafs das Zinkkohleelement zu Operationen, welche eine konstante elektromotorische Kraft verlangen, ungeeignet ist.

Gehen wir nun zu der korrelativen Variation der chemischen Wirkungen über.

Nach der Theorie mufs die elektromotorische Kraft eines Zinkkohleelementes im Anfang fähig sein, jede elektrolytische Reaktion zu bewirken, welche eine geringere Energie als etwa 24,5 × 1,3 = 32 cal für das Äquivalent des betreffenden Körpers verlangt. In der That hat Vf. gezeigt, dafs ein Zinkkohleelement angesäuertes Wasser (34,5 cal) nicht zersetzt, wohl aber, wenn man ihm ein Zinkkadmiumelement (8 cal; also im ganzen 40 cal) hinzufügt. Zwei Zinkkohleelemente entsprechen im Anfang 64 cal; sie müssen also Kaliumsulfat zersetzen, zu dessen Elektrolyse 51,5 cal nötig sind. Dies ist, wie der Versuch zeigt, in der That der Fall. Hieraus ergiebt sich, dafs TOMMASI im Irrtum ist, wenn er glaubt, diese Zersetzung allein durch die elektromotorische Kraft der Bildung von Zinksulfat aus Zink und verdünnter Schwefelsäure in zwei aufeinander folgenden Paaren bewirkt zu haben. In Wirklichkeit ist eine solche Kraft unfähig, eine elektrolytische Zersetzung hervorzubringen, welche mehr als 19 × 2 = 38 cal für 1 Äq. (oder das Doppelte, nämlich 76 cal, wenn man alles auf das Molekulargewicht des Kaliumsulfates bezieht) konsumiert. Wenn demnach zwei Zinkkohleelemente das Kaliumsulfat zersetzen, während zwei Zinkplatinelemente hierzu unfähig sind, so rührt dies daher, dafs die chemischen Reaktionen,

welche die elektromotorischen Kräfte erzeugen, im ersten Systeme andere sind als im zweiten.

In dem Maſse, wie die die elektromotorische Kraft des Zinkkohleelementes sinkt, vermindert sich auch seine chemische Wirkung. Nach einigen Stunden, wenn die Kraft von 2 Zinkkohleelementen unter die von 2 DANIELL (49) gesunken ist, wird das Kaliumsulfat (51,5) nicht mehr zersetzt. Sinkt die Kraft auf die von 2 Zinkplatinelementen (36 bis 38), so wird angesäuertes Wasser (34,5) noch zersetzt; allein man muſs 2 Zinkkadmiumelemente (38 + 16 = 54) hinzufügen, um das Kaliumsulfat zu zersetzen; ein Zinkkadmium reicht hierzu nicht aus. (C. r. **95.** 11—13. [3.*] Juli.)

D. Tommasi, *Antwort auf vorstehende Note von Berthelot: Über die elektromotorische Kraft eines Zinkkohleelementes.* Man hat bis jetzt immer angenommen, daſs in einem galvanischen Element die Natur der positiven Elektrode ohne Einfluſs auf die elektromotorische Kraft sei, vorausgesetzt, daſs diese Elektrode durch die Flüssigkeit nicht angegriffen wird. Nur beim Chromsäureelement hat man einen Unterschied der elektromotorichen Kraft beobachtet, je nachdem die positive Elektrode aus Platin oder aus Kohle besteht. Der Vf. hat schon früher hierauf hingewiesen und wird später noch einmal darauf zurückkommen. Was das SMEE'sche Element mit verdünnter Schwefelsäure betrifft, so hat man immer geglaubt, daſs die Natur der positiven Elektrode ohne merklichen Einfluſs auf die elektromotorische Kraft ist. „Das Platin", sagt DU MONCEL, „kann in dem SMEE'schen Element durch Silber, Blei, Kohle, Kupfer, Aluminium, passives Eisen etc. ersetzt werden, ohne eine andere Änderung der elektromotorischen Kraft, als welche durch die Polarisation dieser verschiedenen Platten bewirkt wird." Hiernach sieht der Vf. seine Mitteilung über die Änderung der elektromotorischen Kraft im Zinkkohleelement für eine neue Thatsache an, welche schon an sich Interesse beansprucht.

Es ist allgemein bekannt, das die elektrolytische Arbeit durch ein Element um so gröſser wird, je gröſser die elektromotorische Kraft, gemessen am Elektrometer, ist; hiernach hat es nichts überraschendes, wenn BERTHELOT mit Hilfe des MASCART'schen Elektrometers gefunden hat, daſs das Zinkkohleelement eine gröſsere elektromotorische Kraft besitzt als das Zinkplatinelement, da man ja nach den Versuchen des Vf. weiſs, daſs die chemische Arbeit, welche das Zinkkohleelement leistet, gröſser als die des Zinkplatinelementes ist. Es wäre im Gegenteil befremdend, wenn die elektrometrischen Messungen BERTHELOT'S ein anderes Resultat ergeben hätten.

Vf. beabsichtigte, seine Untersuchungen über das Zinkkohleelement durch elektrometrische Bestimmungen zu vervollständigen; da ihm aber BERTHELOT zuvorgekommen ist, so beschränkt er sich auf die Bemerkung: daſs die von ihm mitgeteilten Beobachtungen den seinigen nicht wiedersprächen, sondern im Gegenteil als Stütze dienen. Vf. habe niemals gesagt, daſs ein Zinkkohleelement einem Zinkplatinelement äquivalent sei, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil er das Gegenteil gefunden habe. In seiner letzten Note habe er nur Thatsachen mitgeteilt, und diese seien, wie sich BERTHELOT überzeugen könne, wenn er die beschriebenen Versuche wiederholen wolle, vollkommen exakt. Was die Interpretationen dieser Thatsachen betreffe, so habe er darüber nicht ein einziges Wort ausgesprochen, und was ihm BERTHELOT in den Sinn lege, habe er nie gedacht. (C. r. **95.** 81—82. [10.*] Juli.)

H. W. Vogel, Über die *verschiedenen Modifikationen des Brom- und Chlorsilbers und die Lichtempfindlichkeit desselben gegen das Sonnenlicht.* (Photogr. Mitteil. **19.** 32 bis 34; Beibl. **6.** 489.)

Jul. Mauthner, Über das *optische Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins.* (Monatsh. für Chem. **3.** 343—48. 9. Juni [20.*] April. Wien, LUDWIG'S Labor.)

H. W. Vogel, Über ein *Photometer zur Messung der chemischen Wirkung des Lichtes.* Der Apparat besteht aus einer dünnen Metallplatte, die auf einen Holzblock mit 24 cylindrischen, innen geschwärzten Röhren geschraubt ist. In die Platte sind Löcher derart gebohrt, daſs über dem ersten Rohre sich ein Loch, über dem zweiten zwei etc. befinden; am unteren Ende sind die Röhren durch eine Blechplatte geschlossen, in der Nummern, die die Zahl der über der Röhre befindlichen Öffnungen angeben, angebracht sind. Hinter diese stellt man die sehr empfindlichen Trockengelatineplatten und bringt den ganzen Apparat in 1 m Entfernung einem durch ein kleines Fenster beleuchteten Reiſsbrett gegenüber, das mit einem Bogen photographischen Rohpapieres bespannt ist, und entwickelt dann. Die Zahl, welche eben noch erscheint, giebt ein Maſs für die Helligkeit, da die Helligkeit am Boden der Röhre bei hinlänglicher Länge derselben der Zahl der Löcher proportional ist. Damit die Messungen vergleichbar seien, müssen alle Platten gleichmäſsig empfindlich sein. Das ist bei Platten von demselben Posten Gelatineemulsion der Fall. Muſs man aber zu einem anderen Plattensatze übergehen, so muſs man einen Vergleichsversuch anstellen, und dies geschieht am besten, wenn man das Instrument mit zwei TAYLOR'schen Skalen versieht, hinter denen man beide Platten gleichzeitig exponiert. Die

auf den Platten erschienenen Zahlen geben dann das Empfindlichkeitsverhältnis an. Als Normallichtquelle dient Magnesiumdraht, von dem man 1 g in 1 m Entfernung von dem obigen Schirme verbrennt. Die Entwickelung mufs bei stets gleicher Temperatur und bei gleicher Zusammensetzung des Entwicklers vorgenommen werden. (Verh. d. physik. Ges. 1882; Beibl. **6**. 488—89.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, *Untersuchungen über die Volumkonsitution flüssiger Verbindungen* (Forts. von S. 88). (Wied. Ann. **16**. 660—93. Anf. Juli. [Mai.] Carlsruhe.)

L. Troost, *Bestimmung der Dampfdichten in Glasballons bei der Siedetemperatur des Selens.* Vor kurzem (S. 444) hat Vf. den Siedepunkt des Selens bei gewöhnlichem Luftdrucke bestimmt. Will man bei dieser Temperatur Dampfdichten bestimmen, so lassen sich dazu gewöhnliche Glasballons nicht anwenden, da diese erweichen und vollständig deformiert werden. Böhmische Röhren allerdings halten die Temperatur aus, aber ihr Durchmesser ist zu gering, da man Gefäfse von mindestens 250—300 ccm anwenden mufs. Durch Vermittelung der Glashütte der Gebr. Appert zu Clichy hat Vf. Glasballons aus sehr schwer schmelzbarem Glase von 300 ccm Inhalt erhalten. Diese können bei gewöhnlichem Luftdrucke zur Siedetemperatur des Selens erhitzt werden und leiden keine Deformation, wenn sie mit einem Gase oder mit einem Dampfe gefüllt sind, der während der ersten Momente der Abkühlung eine ziemlich starke Tension bewahrt. Wenn sich dagegen der Dampf rasch kondensiert, so kommt es vor, dafs die dünnsten Stellen des Glases beim Abkühlen eine geringe Formveränderung erleiden, wodurch man genötigt ist, den Inhalt des Ballons vor dem Versuche zu bestimmen. Der Graphittiegel, welcher das Selenbad enthielt, wurde in einen Perrot'schen Ofen gesetzt, so dafs sein oberer Teil aufserhalb des Feuers blieb. Eine Dampfdichtebestimmung macht in dieser Weise weniger Mühe, als bei Anwendung eines Ölbades. Man wägt den Ballon einmal mit Luft und dann mit dem zu untersuchenden Dampf gefüllt und geschlossen bei der Siedetemperatur des Selens. Auf diese Weise läfst sich die Dichte mit derselben Genauigkeit bestimmen, als wenn man den Ausdehnungskoeffizienten des Gases zwischen 0° und 670° genau kennte. Zur Prüfung des Verfahrens wurde eine Untersuchung mit Quecksilberchlorid mit folgenden Resultaten ausgeführt:

Gewichtsüberschufs	0,674 g
Temperatur der Waage	16°
Barometerstand bei der Wägung. . . .	764,38 mm
Barometerstand beim Verschliefsen . . .	760,36 mm
Inhalt des Ballons	302,0 ccm
Zurückgebliebene Luft bei 17° und 764,4 mm .	3,5 „
Dichte, gefunden	9,37 „
Dichte, berechnet	9,38 „ .

Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist demnach so vollständig als nur möglich.

Dichte des Joddampfes. Dieselbe ist in den letzten Zeiten Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden, infolge des theoretischen Interesses, welches sich daran knüpft. Es ist um so wichtiger, eine genaue Bestimmung dieser Dichte bei 665° zu erhalten, als die Versuche von Crafts und Meier bei Temperaturen zwischen 677 und 682° Zahlen ergeben haben, welche zwischen 8,06 und 8,58 schwankten, und demnach die Frage unentschieden lassen, ob bei diesen Temperaturen der Ausdehnungskoeffizient des Jods schon wesentlich verschieden von dem der Luft ist. Vf. erhielt folgende Resultate:

	I.	II.
Gewichtsüberschufs	0,521 g	0,580 g
Temperatur der Waage	15°	16,3°
Barometerstand bei der Wägung . .	753,30 g	756,32 g
Barometerstand beim Verschliefsen .	753,07 „	756 „
Inhalt des Ballons	306 ccm	305,3 ccm
Zurückgebliebenes Gas bei 0° u. 760 mm	10,2 „	4,0 „
Dichte, gefunden	8,57 „	8,53 „ .

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs der Joddampf bei 665° noch einen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, welcher nur sehr wenig von dem der Luft abweicht, während sein Zusammendrückungskoeffizient schon bei 440° beträchtlich verschieden von dem der

Luft ist, wie in einer früheren Mitteilung gezeigt wurde, da bei dieser Temperatur die Dichte mit dem Drucke von 8,7 auf 7,35 sinkt.

Dichte des Schwefeldampfes. Für den Schwefeldampf hat Vf. im Gegenteil gezeigt, daſs die Dichte desselben bei 440° unabhängig vom Druck ist. Sie beträgt bei dieser Temperatur, wie gering auch der Druck sein möge, 6,6, also das Dreifache des Wertes 2,2 für höhere Temperaturen. Der Schwefeldampf verhält sich wie das Ozon, dessen Dichte bei 10° unabhängig vom Druck, das 1,5 fache von der des gewöhnlichen Sauerstoffes ist. Da das Ozon sich bei steigender Temperatur allmählich in gewöhnlichen Sauerstoff umwandelt, so war es von Interesse, zu zeigen, daſs der Schwefeldampf ebenfalls progressiv aus dem einen allotropischen Zustande in einen anderen übergeht, wenn die Temperatur steigt, und daſs infolge dessen seine Dampfdichte bei einer zwischen dem Siedepunkte des Schwefels und des Kadmiums gelegenen Temperatur einen mittleren Wert zwischen 6,6 und 2,2 erlangt. Dies zeigen die folgenden Bestimmungen, welche bei 665° ausgeführt sind.

	I.	II.
Gewichtsüberschuſs	—0,035 g	—0,032 g
Temperatur der Waage . . .	16,1°	16,8°
Barometerstand bei der Wägung .	764,75 mm	753 mm
Barometerstand bei dem Verschlieſsen	764,75 „	753 „
Inhalt des Ballons	302 ccm	296 ccm
Zurückgebliebenes Gas bei 0° u. 760 mm	2,27 „	0,66 „
Dichte, berechnet	2,94 „	2,92 „.

Der Schwefeldampf geht also in der That wie der Sauerstoff aus einem allotropischen Zustand allmählich in einen anderen über, wenn die Temperatur gesteigert wird. (C. r. **95.** 30—33. [3.*] Juli.)

L. Cailletet und **Bordet**, Über *verschiedene Hydrate, welche sich durch Druck und Ausdehnung bilden.* Wenn man Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Wasser in der Röhre des Apparates komprimiert, welchen Cailletet zur Verflüssigung permanenter Gase benutzt hat, so wird der Phosphorwasserstoff flüssig und schwimmt auf dem Wasser, worin er sich zum Teil löst. Vermindert man den Druck, so geht die Flüssigkeit wieder in den Gaszustand über. Wenn man aber den Druck nicht allmählich, sondern plötzlich vermindert, so entsteht ein weiſser krystallinischer Körper, welcher in einem Augenblick das ganze Innere der Röhre auskleidet. Hebt man den Druck ganz auf, so verschwindet der Körper, indem er sich dissociiert, und reichliche Gasblasen entwickeln sich aus den Tröpfchen an den Innenwänden der Röhre. Die Bildung und die Dissociation des Körpers entsprechen für bestimmte Temperaturen ganz bestimmten Drucken. Es kommt oft vor, daſs bei einer ersten Ausdehnung die Bildung des festen Körpers nicht eintritt; in der That ist es nötig, daſs die Temperaturerniedrigung infolge der raschen Ausdehnung des Gases groſs genug sei, um die Bildung eines Krystalls zu bewirken, welcher dann seinerseits die Krystallisation der ganzen überschmolzenen Masse veranlaſst. Wenn man die Krystallisation einmal erhalten hat, so ist es leicht, die Erscheinung zu wiederholen, jedenfalls deshalb, weil einzelne kleine Krystalle an der Glaswand zurückbleiben. Die krystallinische Verbindung setzt sich zuerst in Form von Flocken ab, welche sich rasch vergröſsern und zuletzt eine gleichförmige Schicht bilden. Diese Flocken breiten sich strahlenförmig aus von einem Mittelpunkt, welcher nichts anderes als ein sehr kleiner Krystall ist. Die so entstandene Verbindung ist ohne Zweifel ein Phosphoniumhydrat. Es konnte zwar nicht durch die Analyse, doch auf andere Weise nachgewiesen werden. Zuerst wurde in die Röhre nur soviel Wasser gebracht, als nötig war, um alles Gas zu absorbieren, dann fügte man eine neue Menge Wasser hinzu, welches sich mit der Verbindung, sobald sie durch Druck wieder gebildet wird, associiert. Wenn man indes einen groſsen Überschuſs von Wasser nimmt, so bleibt der krystallisierte Körper in der Flüssigkeit suspendiert, ohne sich darin zu lösen. Durch gelindes Erhitzen eines Teiles der Röhre ist es möglich, die Verbindung zu destillieren, welche sich dann an den kälteren Teilen in Form ziemlich groſser Krystalle absetzt. Mittels eines Stickstoffmanometers wurden die Drucke bestimmt, unter denen der Körper sich bei verschiedenen Temperaturen bildet.

Bei	+ 2,2°	entsteht die Verbindung	unter	2,7 Atm.
„	+ 4,0°	„	„	3,0 „
„	+ 6,8°	„	„	3,9 „
„	+ 9,0°	„	„	5,1 „
„	+11,0°	„	„	6,7 „
„	+14,0°	„	„	8,9 „
„	+15,0°	„	„	9,8 „
„	+17,0°	„	„	11,0 „
„	+20,0°	„	„	15,1 „.

Der kritische Punkt endlich, d. h. diejenige Temperatur, über welcher die Verbindung bei irgend welchem Drucke nicht mehr entsteht, entspricht +28°.

Komprimiert man gleiche Volume Kohlensäure und Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Wasser, so erhält man einen weißen krystallinischen Körper ohne gasförmigen Rückstand. Dieser ist nicht bloß ein Gemenge von Phosphoniumhydrat mit Kohlensäurehydrat, welches Wroblewski neuerlich (S. 420) entdeckt und studiert hat, da letzteres unter +7° zerfällt, während jene Verbindung noch bei +22° existiert.

Durch Kompression von trockenem Phosphorwasserstoff und Schwefelkohlenstoff erhält man keine Verbindung, wenn man aber etwas Wasser in die Röhre bringt, so bildet sich beim Ausdehnen eine weiße, feste, krystallinische Verbindung, welche durch Temperaturerhöhung oder Druckverminderung infolge von Dissociation sich zersetzt.

Schwefelwasserstoff verbindet sich gleichfalls mit Wasser unter den genannten Bedingungen; dieser feste Körper entsteht:

bei	+1,0°	5,4°	8,0°	10,8°	12,2°	14,0°	15,5°	18,1°	22,8°	25,0°
unter	2,0	2,3	3,0	3,6	4,7	5,4	6,6	7,9	11,0	16,0 Atmosph.

Der kritische Punkt ist +29°, also ungefähr derselbe, wie für das Hydrat des Phosphorwasserstoffes.

Komprimiert man Ammoniakgas bei Gegenwart von einer gesättigten Lösung dieses Körpers, so lösen sich neue Mengen Gas, und die durch Ausdehnung hervorgebrachte Wirkung ist fast gleich 0°, wegen der großen Komprimierbarkeit des Systemes. Aber wenn man in die Röhren eine gewisse Menge Luft bringt, so entstehen bei der Ausdehnung weiße dicke Nebel, welche in der Röhre herabsinken, ohne wieder gasförmig zu werden. Dieser Körper ist ohne Zweifel ein Ammoniakhydrat. Die Vff. haben die Röhre bis auf —11° abgekühlt, ohne eine Kondensation der Dämpfe auf der Glaswandung zu erreichen.

Es ist wahrscheinlich, daß noch andere Hydrate auf diesem Wege erhalten werden können. Die Vff. gedenken, diese Untersuchungen fortzusetzen und die Zusammensetzung der neuen Körper zu studieren. (C. r. **95**. 58—61. [10.*] Juli.)

De Forcrand, Über das *Hydrat des Schwefelwasserstoffes.* In bezug auf die vorstehende Mitteilung von Cailletet und Bordet weist Vf. darauf hin, daß er über die Bildung, Zusammensetzung und den kritischen Punkt des Schwefelwasserstoffhydrates vor kurzem (S. 337) bereits ausführliche Mitteilungen gemacht hat; er bemerkt ferner, daß es ihm in gleicher Weise gelungen ist, auch ein Hydrat des Selenwasserstoffes, sowie ein solches des Methylchlorides zu erhalten. (C. r. **95**. 129. [17.*] Juli.)

Berthelot, Über die *reziproken Verdrängungen der Haloide.* Die Verdrängung des Broms durch Chlor in den Haloidsalzen führte seiner Zeit zur Entdeckung dieses Elementes durch Balard; es ist eine allgemein erkannte und anerkannte Thatsache. Diese Verdrängung findet unter beträchtlicher Wärmeentwickelung statt, nämlich:

$$KBr \text{ fest} + Cl \text{ Gas} = KCl \text{ fest} + Br \text{ Gas} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +4{,}6 \text{ cal},$$

mit BaBr: +6,8 cal; mit AgBr: +1,5 cal. Alle diese Reaktionen vollziehen sich demnach in Übereinstimmung mit den Prinzipien der Thermochemie. Sie repräsentieren die fundamentale Erscheinung und wurden bis in die letzten Zeiten hinein als total angesehen. Potilitzin hat indes neuerlich Versuche mitgeteilt, welche darthun, daß auch die umgekehrten Reaktionen, allerdings nur in einem geringen Grade eintreten, wenn man mit gleichen Äquivalenten arbeitet; in größerem Maßstabe unter Anwendung eines großen Überschusses von Brom. Der Vf. ist hierdurch veranlaßt worden, diese Versuche vom thermochemischen Standpunkte aus zu wiederholen; er hat hierbei das Auftreten intermediärer Verbindungen beobachtet, welche jedenfalls an dem Verlauf der Reaktion beteiligt sind.

I. *Einwirkung von Brom auf die Chloride.* 1. Chlorkalium. 0,934 g reines Chlorkalium, trocken und fein gepulvert, wurden in ein Porzellanschiffchen gebracht und mit 1 g reinem und trockenem Brom übergossen, welche Menge ungefähr dem Verhältnis KCl

$+$ Br entsprach. Das Ganze wurde in einer geschlossenen Röhre bei gewöhnlicher Temperatur fünf Tage lang sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdampfte man bei gelinder Wärme das Brom und erhielt 0,9365 g Rückstand. Dieser verminderte sein Gewicht, nachdem er in einem Strom von trockenem Chlor erhitzt worden war, wieder auf 0,9344 g.

Ein früherer Versuch, an welchen der Vf. hier erinnert, hatte gezeigt, daſs 0,911 g KCl, wenn es eine Viertelstunde lang in Bromdampf (ungefähr 1 Äq.) erhitzt wurde, sein Gewicht nicht ändert, und daſs 1,215 g eines Silbersalzes, welches aus einer mit Bromdampf erhaltenen Probe Chlorkalium bereitet war, sein Gewicht unter der Einwirkung des Chlors nur auf 1,213 g reduzierte.

Diese Versuche zeigen, daſs reines Brom, wenn es zu gleichen Äquivalenten auf trockenes Chlorkalium einwirkt, nur eine unmerkliche Verdrängung veranlaſst; ja man würde sagen können, daſs eine Einwirkung überhaupt gar nicht stattfindet, wenn es erlaubt wäre, Gewichtsveränderungen im Betrage von 0,0025 und 0,002 g zu vernachlässigen, und besonders, wenn die folgenden Versuche nicht die Existenz einer gewissen Reaktion darthäten. 1,0382 g fein gepulvertes Chlorkalium wurden in einem Schiffchen mit 3,2 g Brom übergossen und fünf Tage in der Kälte stehen gelassen. Hierauf wurde das Brom unter gelindem Erwärmen verjagt und der Rückstand gewogen, welcher 1,0386 g betrug. Dieses Salz, in der Rotglühhitze mit Chlor behandelt, vermindert sein Gewicht auf 1,0370 g; also auch für das Verhältnis KCl $+$ 3Br ist die Einwirkung nahezu unmerklich.

Der Versuch wurde nun in folgender Weise wiederholt. Das Schiffchen wurde in die Mitte einer langen, horizontal aufgestellten Röhre gebracht und zur Dunkelrotglut erhitzt, während man abwechselnd Brom aus zwei Kolben, welche mit beiden Enden der Röhre verbunden waren, überdestillierte. Der eine Kolben wurde hierbei erhitzt, der andere abgekühlt. Als man 0,5890 g Chlorkalium mit 12 g Brom (entsprechend KCl $+$ 19Br) eine Stunde in dieser Weise unter viermaligem Überdestillieren des Broms behandelte, hatte sich das Gewicht auf 0,6084 g, also um 3 p. c. vermehrt; demnach sind 5,5 p. c. des Chlorids zersetzt worden. Zur Kontrolle wurde das Kaliumchlorobromid in einem Strom von trockenem Chlor erhitzt, wobei sich auffälliger Weise ergab, daſs die umgekehrte Reaktion nicht sofort total war. Nach $1^1/_2$ Stunden (bei 400°) erhielt man 0,6041 g, nach 3 Stunden 0,5959 g, nach 6 Stunden 0,5898 g. Dieses letztere Salz, in Chlorsilber umgewandelt, gab 1,1386 g, entsprechend 0,590 g Chlorkalium anstatt 0,589 g.

0,584 g KCl $+$ 12 g Br wurden ebenso behandelt, aber stark erhitzt und auch die Einwirkung längere Zeit fortgesetzt, nämlich 4 Stunden lang unter neunmaliger Destillation. Man erhielt 0,6114 g, entsprechend 7,8 p. c. zersetztem KCl. Das alkalische Chlorobromid lieferte 1,148 g Chlorsilber (ber. 1,150 g).

Aus diesem Versuch ergiebt sich demnach, daſs das Chlorkalium von einem gleichen Äquivalent Brom nur unmerklich, bei überschüssigem Brom aber doch in wahrnehmbarer Weise zersetzt wird, namentlich wenn man das Zersetzungsprodukt (Chlorbrom) verjagt. Die Zahlen, welche der Vf. mit reinem Brom und trockenen Salzen erhielt, stehen übrigens weit unter den von Potilitzin für Chlorkalium erhaltenen (9,8 p. c. für gleiche Äquivalente und 30,7 mit 16Br). Für Brombarium und Bromsilber zeigte sich eine gröſsere Übereinstimmung.

2. *Chlorbarium.* 0,7536 g BaCl $+$ 12 g Br(BaCl $+$ 21Br). Nach vierstündigem Erhitzen und acht Destillationen: 0,8289 g, entsprechend 23,2 p. c. zersetztem Salz, was durch Umwandlung in das Silbersalz bestätigt wurde.

3. *Chlorsilber* (trocken, aber nicht geschmolzen). 0,8061 g AgCl $+$ 0,9 g Br(AgCl $+$ 2Br) im Porzellanschiffchen bei gewöhnlicher Temperatur fünf Tage stehen gelassen, ergaben 0,8140 g; nach dem Behandeln mit Chlor in der Rotglühhitze 0,8051 g; die Substitution: 4 p. c.

0,764 g AgCl $+$ 3,0 g Br(AgCl $+$ 7 Br) in der Kälte fünf Tage. Man fand 0,7779 g, und nach der Behandlung mit Chlor in Rotglühhitze 0,764 g. Substitution: 7,2 p. c.

1,0196 g AgCl $+$ 12 g Br(AgCl $+$ 21 Br) in Rotglühhitze drei Stunden lang, sechs Destillationen: Gewicht des Salzes 1,2696 g; Gewichtszunahme 24,55 p. c. Substitution: 97 p. c.

II. *Sekundäre Verbindungen.* 1. *Bromchlorid* BrCl, eine Verbindung, welche sich immer bildet, wenn man Chlorid mit einem Überschuſs von Brom behandelt. Br Gas $+$ Cl Gas $=$ BrCl flüssig, entw. $+$4,6 cal, und diese Zahl genügt, um die partielle Zersetzung des Silberchlorids durch Brom in der Kälte zu erklären.

$$AgCl + Br_2 \text{ Gas} = AgBr + BrCl: \quad . \quad . \quad . \quad -1{,}5 + 4{,}6 = 3{,}1 \text{ cal.}$$

Die Zersetzung ist übrigens wegen der Dissociation des Bromchlorids begrenzt. In der Wärme sowohl wie bei gewöhnlicher Temperatur nimmt, wie sich zeigen wird, die Bildung von Silberchlorobromid an der Reaktion Anteil.

2. *Kalium- und Bariumperbromid.* KBr + Br_2 Gas = KBr_3 entwickelt: feste Salze +10,9 cal; gelöste Salze +11,5 cal.

BaBr + Br_2 Gas = $BaBr_3$ entwickelt für gelöste Salze 30 H_2O_2: +10,4 cal, welchen Wert man annähernd auch für den wasserfreien Zustand annehmen kann.

Diese Perbromide entstehen im wasserfreiem Zustand nur langsam und bleiben dissociiert. Ihre Bildungswärme giebt über den Eintritt der Reaktionen Aufschlufs, wenn man die des Bromchlorids dazurechnet.

KCl + Br_4 = KBr_3 + BrCl: . —4,6 + 4,6 + 10,9 = +10,9 cal,
BaBr + Br_4 = $BaBr_3$ + BrCl: . —6,8 + 4,6 + 10,4 = + 8,2 cal.

Aber die Reaktionen bleiben begrenzt wegen der Dissociation der alkalischen Perbromide und des Bromchlorids. Wenn nicht noch andere Verbindungen auftreten, so sollte es scheinen, dafs die Reaktionen mit Barium weniger weit gehen müfste. Allein es giebt noch eine dritte sekundäre Bariumverbindung, welche ebenfalls oxothermisch ist:

3. *Chlorobromide.* Der Vf. hat früher gezeigt, dafs BaCl + BaBr = BaCl,BaBr: +1,5 cal entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur.

Diese neue Verbindung scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht dissociiert zu werden und eine gewisse Rolle zu spielen. Allein sie würde nicht genügen, um die 6,8 cal zu kompensieren, welche der thermischen Differenz zwischen dem Chlorid und Bromid entsprechen. Aber ihre Bildung auf Kosten des überschüssigen, nicht zersetzten Chlorids konkurriert mit der der dissociierten Verbindungen (Bromchlorid und Bariumperbromid), um die Bildung einer gewissen Menge Bariumbromid zu veranlassen.

Bei höherer Temperatur tritt auch jedenfalls ein Kaliumchlorobromid in Mitwirkung, dessen Bildungswärme in der Kälte zwar negativ ist (—0,57 cal), aber bei Schmelztemperatur nur positiv sein kann. Die Existenz eines solchen Chlorobromids wird übrigens auch durch die Schwierigkeit bestätigt, mit welcher das Chlor die letzten Spuren von Brom austreibt (s. o.). Dieselbe Schwierigkeit macht auch die Existenz eines Silberchlorobromids bei höherer Temperatur wahrscheinlich. Erhitzt man das System, AgCl + AgBr, zwei Stunden lang bei 400° in einem langsamen Strom von trockenem Chlor, so findet man, dafs nur $^1/_3$ des Broms ausgetrieben worden ist. Zur Austreibung des Restes ist ein nachträgliches Erhitzen von noch mindestens vier Stunden nötig. Ein anderes System, AgCl + 0,23 AgBr, mit Chlor bei beginnender Schmelzhitze behandelt, verlor nach zwei Stunden 0,18 Br, ein drittes, AgCl + 0,07 AgBr, nach einer Stunde die Hälfte und den Rest erst nach sehr viel längerer Zeit.

Beobachtungen dieser Art sind in der Chemie nicht selten, namentlich in der analytischen Chemie. Diese Differenz zwischen der Raschheit des Angriffs der ersten Portionen und die Langsamkeit bezüglich der letzten, besonders in den Fällen, wo die Produkte eliminiert werden, haben bis jetzt keine genügende Erklärung gefunden. Sie steht nach des Vf.'s Ansicht mit der Bildung gewisser Doppelsalze und sekundärer Verbindungen im Zusammenhang, deren Verbindungswärme die Wärmemenge übertrifft, welche bei der direkten Zersetzung der einfachen Salze ins Spiel tritt. Diese sekundären Verbindungen widerstehen also der ersten Einwirkung und würden vollständig widerstehen, wenn sie durch die Wärme (oder durch Lösungsmittel) nicht dissociiert würden. (C. r. **94.** 1619 bis 1625. [19.*] Juni.)

Berthelot, Über die *rexiproken Verdrängungen der mit dem Quecksilberoxyd verbundenen Säuren.* Die Säuren, um die es sich hier handelt, sind Essigsäure, Oxalsäure. Chlorwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure. Bei ihrer Verbindung mit Quecksilberoxyd treten folgende Wärmemengen auf:

	Gelöste Salze	Feste Salze
$C_4H_4O_4$ (1 Äq. = 4 l) + HgO gegen 5° entw. . . .	+ 3,0 cal	+ 4,6 cal
$^1/_2 C_4H_2O_8$ (90 g = 8 l) + HgO gegen 5° entw. . . .	— „	+ 7,1 „
HCl (1 Äq. = 4 l) + HgO gegen 5° entw.	+ 10,2 „	+11,7 „
HCy (1 Äq. = 4 l) + HgO gegen 15° entw.	+ 15,5 „	+17,0 „.

Der feste Zustand ist hier am geeignetsten zur Vergleichung, da das Oxalat unlöslich das Acetat, Chlorid und Cyanid aber löslich sind. Es folgt aus den obigen Zahlen, dafs die vier Säuren sich in thermischer Hinsicht folgendermafsen ordnen: Cyanwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure und Essigsäure. Demnach mufs das Acetat durch Oxalsäure, das Acetat und Oxalat durch Salzsäure, und das Acetat, Oxalat, sowie das Chlorid durch Cyanwasserstoffsäure zersetzt werden; überdies mufs jede dieser Reaktionen total oder nahezu total sein. Nach den Prinzipien von Berthollet mufs nun aber das Acetat und Chlorid durch Oxalsäure zersetzt werden wegen der Unlöslichkeit des Quecksilber-

oxalates. Die erste Voraussage steht im Einklange mit den thermischen Prinzipien, die zweite nicht. Die folgenden Versuche werden hierüber Aufschluſs geben:

1. *Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure.*

$C_4H_3HgO_4$ (1 Äq. = 4 l) + HCl (1 Äq. = 2 l) bei 4° . . . +7,6 cal
$HgCl$ (1 Äq. = 4 l) + $C_4H_4O_4$ (1 Äq. = 2 l) . . . . +0,03 „.

Die einfache Verdrängung von Essigsäure durch Salzsäure muſs nach der Rechnung +7,2 geben, was nahezu mit der Beobachtung übereinstimmt. Die umgekehrte Reaktion ist zu vernachlässigen, d. h. es findet keine erhebliche Teilung des Quecksilberoxydes statt.

2. *Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure.*

$HgCl$ (1 Äq. = 4 l) + $^1/_2 C_4H_2O_8$ (90 g = 4 l) bei 9° . . . +0,07 cal
$C_4Hg_2O_8$ frisch gefällt in 4 l Wasser + HCl (1 Äq. = 1 l) bei 5° . +3,40 „.

Das Quecksilberchlorid wird durch Oxalsäure nicht gefällt trotz der Unlöslichkeit des Oxalates. Im übrigen zeigt der fast gänzliche Mangel jeder Wärmeentwickelung, daſs auch die Bildung eines Doppelsalzes nicht eintritt. Das Oxalat wird dagegen von der Salzsäure vollständig gelöst.

3. *Essigsäure und Oxalsäure.* Für diesen Fall stimmen beide Prinzipien überein, da das unlösliche Salz zugleich dasjenige ist, welches die meiste Wärme entwickelt:

$C_4H_3HgO_4$ (1 Äq. = 4 l) + $^1/_2 C_4H_2O_8$ (90 g = 4 l) bei 5° . . +4,4 cal.

Die Fällung giebt zu zwei aufeinander folgenden thermischen Phänomen Veranlassung. Zuerst Wärmeentwickelung von +3,0, dann eine etwas langsamere Entwickelung bis 4,4 cal. Diese Effekte entsprechen den successiven Änderungen der Kohäsion und Hydratation des Niederschlages. Das Resultat steht im Einklange mit einer vollständigen Verdrängung. Der Kontrast, welcher zwischen der Fällung des Quecksilberoxalates aus Acetat in Übereinstimmung mit den Gesetzen von Berthollet und der Wiederauflösung des Oxalates durch Salzsäure in Widerspruch mit denjenigen Gesetzen steht, läſst sich durch einen einzigen Versuch darthun, wenn man successive die beiden Säuren auf Quecksilberacetat einwirken läſst:

$C_4H_3HgO_4$ (1 Äq. = 4 l) + $^1/_2 C_4H_2O_8$ (90 g = 4 l) bei 5° gefällt . . + 4,4 cal
Hinzugefügt HCl (1 Äq. = 2 l), Wiederauflösung . . . . +3,0 „.

4. *Cyanwasserstoffsäure und andere Säuren.* Die Cyanwasserstoffsäure verdrängt die Essigsäure fast vollständig:

$C_4H_3HgO_4$ (1 Äq. = 4 l) + HCy (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . +12,3 cal.

(Die Rechnung verlangt +12,4 cal), während die Essigsäure nicht auf das Quecksilbercyanid einwirkt.

HgCy (1 Äq. = 4 l) + $C_4H_4O_4$ (1 Äq. = 2 l) . . . . +0,05 cal.

Die Cyanwasserstoffsäure verdrängt die Oxalsäure, indem sie das Quecksilberoxalat auflöst:

$^1/_2 C_4Hg_2O_8$ frisch gefällt in 6 l Wasser + HCy (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . . +7,4 cal.

Die Rechnung verlangt +7,4 cal. Dem entsprechend wird auch eine Lösung von Quecksilbercyanid durch Oxalsäure nicht gefällt. Indes ist doch die Auflösung des Oxalates durch Cyanwasserstoffsäure nicht vollständig, indem zu gleicher Zeit eine teilweise Reduktion des Salzes zu metallischem Quecksilber stattfindet. Endlich verdrängt die Cyanwasserstoffsäure auch die Salzsäure:

HgCl (1 Äq. = 4 l) + HCy (1 Äq. = 2 l) bei 14° . . . . . +5,4 cal,

eine Erscheinung, auf welche der Vf. schon früher die Aufmerksamkeit gelenkt hat.

Läſst man successive die drei Säuren bei 14° einwirken, so erhält man:

$C_4H_3HgO_4$ (1 Äq. = 4 l) + $^1/_2 C_4H_2O_8$ (90 g = 4 l) gefällt +4,7 cal } +7,4 cal } +12,7 cal.
Hinzugefügt HCl (1 Äq. = 2 l), Wiederauflösung +2,7 „ }
„ HCy (1 Äq. = 2 l) +5,3 „ }

Diese Verdrängungen dienen als gute Bestätigung der Theorie. Man kann eine Reihe analoger Reaktionen ausführen, indem man die Quecksilbersalze mit den Kalisalzen an

Stelle der freien Säuren zusammenbringt. Die allgemeine Bedeutung der Erscheinung bleibt dieselbe; allein es treten hier Doppelsalze mit in Wirkung, auf welche der Vf. bereits früher hingewiesen hat.

Acetat und Chlorid.

$C_4H_3HgO_4$ (1 Äq. = 4 l) + KCl (1 Äq. = 2 l) bei 4,8° . . +6,4 cal
HgCl (1 Äq. = 4 l) + $C_4H_3KO_4$ (1 Äq. = 2 l) bei 8° . . —0,2 „.

Die erste Zahl würde einer vollständigen oder nahezu vollständigen Wechselzersetzung entsprechen, welche (+10,2 + 13,3)—(3,0 + 14,1) verlangt. Die zweite zeigt die Entstehung von Doppelsalzen an.

Acetat und Oxalat.

$C_4H_3HgO_4$ (1 Äq. = 4 l) + $^1/_2 C_4K_2O_8$ (4 l) bei 8° . . . . . +0,86 cal.

Es bildet sich zuerst ein weißer Niederschlag, welcher sofort gelb wird. Die Flüssigkeit enthält Oxalsäure und Quecksilber im Zustande eines Doppelsalzes. Umgekehrt wird frisch gefälltes Quecksilberoxalat durch Schütteln mit einer Lösung von Kaliumacetat bei 7° merklich angegriffen unter Bildung von Doppelsalzen. Die Zahl +0,86 cal ist übrigens kleiner als die, welche einer reinen und einfachen Umwandlung in Quecksilberoxalat und Kaliumacetat (nämlich: +3,0) entsprechen würde; aber um die thermische Reaktion genau zu beachten, müßte man sie auf die Doppelsalze in festem Zustande beziehen.

Oxalat und Chlorid. Quecksilberchlorid wird durch Kaliumoxalat nicht gefällt in Übereinstimmung mit der Theorie; denn eine solche doppelte Zersetzung würde bei 5° absorbieren:

+(14,1 + 7,0)—(10,2 + 14,3) = —3,4 cal.

Gleichwohl ist eine geringe Wirkung wahrzunehmen, jedenfalls infolge der Bildung von Doppelsalzen:

$^1/_2 C_4K_2O_8$ (4 l) + HgCl (1 Äq. = 4 l) bei 8° . . . . —0,42 cal.

Umgekehrt wird gefälltes Quecksilberoxalat durch Kaliumchlorid gelöst:

$C_4H_3HgO_4$ (1 Äq. = 4 l) + $^1/_2 C_4K_2O_8$ (4 l) bei 4° . . +0,71 cal }
Hinzugefügt KCl (1 Äq.=2 l), der Niederschlag löst sich . +5,76 „ } +6,47 cal.

Die Zersetzung des Oxalates ist hiernach vollständig und die Summe der Wirkungen +6,47 cal stimmt mit der Zahl 6,4, welche direkt durch Einwirkung von Chlorkalium auf Quecksilberacetat erhalten wurde, überein. Die Gegenwart von Chlorkalium widersetzt sich auch der Fällung des Quecksilberoxalates durch Kaliumoxalat und selbst durch Oxalsäure. Das Kaliumoxalat wirkt ebenso wenig zersetzend auf das Quecksilbercyanid ein.

Alle diese Erscheinungen stehen im Einklange mit der thermischen Theorie. (C. r. **94.** 1672—78. [26.*] Juni.)

3. Anorganische Chemie.

J. **Reiset,** *Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Luft.* Ausführliche Beschreibung der vor zwei Jahren (**80.** 417. 530) ausgeführten Versuche, sowie des dazu benutzten Apparates. (Ann. Chim. Phys. [5.] **26.** 145—221. Juni.)

A. **Müntz** und E. **Aubin,** *Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Luft.* Ausführliche Beschreibung der im vorigen Jahre (**81.** 215) ausgeführten Versuche, sowie der dazu benutzten Apparate. (Ann. Chim. Phys. [5.] **26.** 222—54. Juni.)

L. **Pfaundler,** *Notiz über eine Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech.* Ein großer Glockengasometer aus Zinkblech, welcher ausschließlich zur Aufbewahrung von Sauerstoffgas gebraucht wurde, blieb mit einer kleinen Menge dieses Gases gefüllt, ein halbes Jahr lang ungebraucht stehen. Als nachher das ausströmende Gas mittels glimmenden Holzspans geprüft wurde, explodierte dasselbe unter Zertrümmerung des Apparates. Die Gewalt der Explosion nach außen wurde durch den innerhalb des Sperrwassers befindlichen Hohlraum glücklicherweise gemäßigt. Da eine Einführung von Wasserstoff oder Leuchtgas von außen ausgeschlossen war, so bleibt nur die eine Erklärung übrig, daß das Sperrwasser nach und nach aus der Luft des Laboratoriums saure Dämpfe absorbiert und dann das Zink unter Entwickelung von Wasserstoff angegriffen habe. Die Zinkoberfläche zeigte sich in der That etwas korrodiert. Es dürfte sich daher in ähnlichen Fällen empfehlen, die Zinkoberfläche durch einen Lacküberzug zu schützen. (Wied. Ann. **17.** 176. Mitte Juli.)

A. **Müntz** und E. **Aubin,** Über die *Bestimmung der Kohlensäure in der Luft am*

Kap Horn. Entsprechend den von DUMAS (S. 279) entwickelten Ansichten haben sich die Vff. vorbereitet, bei der Expedition zur Beobachtung des Venusdurchganges am Kap Horn Kohlensäurebestimmungen auszuführen. Die dazu nötigen ausgezogenen Röhren enthalten Bimstein, der mit Kalilauge getränkt ist und sind in metallene Etuis eingeschlossen, wo sie mit Kautschukschrauben festgehalten werden. Dadurch sind sie gegen Bruch genügend geschützt. Das Etui ist so eingerichtet, daſs man bei der Ausführung des Versuches die Röhre nicht herauszunehmen braucht. Der Aspirator ist ein 150 l fassendes Gefäſs aus galvanisiertem Eisenblech, welches in ein Wasserreservoir taucht. Beim Gebrauch wird es durch ein Gegengewicht in die Höhe gezogen. Durch lange Zinnröhren kann die Luft auf weite Entfernungen geleitet werden. Zwei Aspiratoren, zusammen von 300 l Inhalt, erscheinen für jede Probe genügend, da die durch sie aspirierte Luft etwa 90 ccm Kohlensäure enthält. Da die Tage und Stunden, an denen die Proben auszuführen sind, vorher bestimmt werden können, so ist es leicht, auch an anderen Stationen hiermit korrespondierende Versuche auszuführen. (C. r. **94**. 1651. [19.*] Juni.)

W. Kohlrausch, *Elektrisches Leitungsvermögen der Schwefelsäure und die Dichtigkeit der konzentrierten Schwefelsäure.* (Wied. Ann. **17**. 69—85. Juli. Straſsburg.)

Th. Gross, Über *Selen und Schwefel.* Der Schwefel leitet in der Nähe seines Siedepunktes den elektrischen Strom, so daſs ein empfindliches Spiegelgalvanometer eine dauernde Ablenkung von mehreren Skalenteilen zeigte. Am LIPPMANN'schen Kapillarelektrometer wurde auch ein depolarisierender Strom beobachtet. (Verh. d. phys. Ges. 1882. 3—5; Beibl. **6**. 421.)

Combes, Über die *vermeintliche Verbindung* NH_2. Am 27. Februar 1882 hat **Maumené** der Pariser Akademie mitgeteilt, daſs es ihm gelungen sei, durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Ammoniumoxalat die Existenz der Verbindung NH_2 in unzweifelhafter Weise nachzuweisen. Der Vf. hat die Versuche wiederholt, aber mit durchaus negativem Resultat, indem sich gezeigt hat, daſs bei der genannten Reaktion nur Ammoniak und Kohlensäure entsteht. (C. r. **94**. 1717—18. [26.*] Juni.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

R. Maly, Über das *Basensäureverhältnis im Blutserum und anderen tierischen Flüssigkeiten.* In einer Abhandlung: „Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserums" hat Vf. die chemischen Prozesse bezeichnet, auf welche wahrscheinlich die Bildung des sauren Harns und des sauren Magensaftes aus dem Materiale des für sich alkalisch reagierenden Blutes zurückzuführen ist, und eine Reihe von Versuchen beschrieben, bei welchen durch die Aufeinanderwirkung von, im Blute vorfindlichen, neutral oder alkalisch reagierenden Substanzen, auch auſserhalb des Organismus sauer reagierende Flüssigkeiten erhalten werden können.

Vf. hat ferner in dieser Arbeit das Blut selbst als eine zwar auf Lackmus alkalisch reagierende, aber theoretisch saure Flüssigkeit bezeichnet und folgende Überlegungen damals dafür vorgebracht.

1. Das Blut enthält trotz der alkalischen Reaktion sauer reagierende Salze; am verständlichsten ist das Vorkommen von saurem Monophosphat NaH_2PO_4, denn dieses bildet sich, wenn eine Lösung von Dinatriumphosphat mit Kohlensäure zusammenkommt.

2. Die im Blute vorhandenen alkalisch reagierenden Substanzen, das Dinatriumphosphat und das Natriumcarbonat, sind theoretisch saure Salze, denn sie enthalten noch je ein intaktes Hydroxyl, das noch einer Substitution durch Metall fähig ist, also noch Säurewirkungen auszuüben vermag.

3. Im Blute wachsen fortwährend durch die Oxydationsprozesse Säuren zu, sowohl organische als anorganische, obenan Kohlensäure, dann Schwefelsäure, Phosphorsäure und die intermediären Säuren, Hippursäure, Harnsäure etc.

4. Die gegenseitige Verteilung von Säuren und Basen im Blute ist wie in jeder anderen Flüssigkeit, die von beiden Gruppen mehrere Repräsentanten enthält, höchst kompliziert, und sofern nur eine Säure nachweisbar im freien Zustande vorhanden ist (Kohlensäure), so müssen sich neben den mannigfaltigsten neutralen wenigstens in kleinen Mengen, auch zahlreiche saure Körper vorfinden, gleichzeitig und nebeneinander. Alkalische Substanzen befinden sich im Blute nur im empirischen Sinne in bezug auf die Farbänderungen der Pigmente, theoretisch alkalische Substanzen sind darin nicht enthalten und können darin nicht enthalten sein.

5. Endlich hat Vf. gezeigt, daſs die Säuren und die sauren Salze ein gröſseres Diffusionsvermögen als die neutralen Substanzen besitzen, und behauptet, daſs deshalb aus einem Gemisch von Salzen und Säuren, wie dies beim Blute der Fall ist, vorwiegend und leichter die sauren Moleküle werden abdiffundieren müssen, und daſs um so gröſser der Unterschied im durchgegangenen Teile zu der Mutterflüssigkeit sein wird, je voll-

kommener die Diffusionseinrichtung gestaltet ist. Diese Sätze zusammen enthalten eine Theorie der Sekretion, d. h. eine Erklärung über die Möglichkeit der Bildung sauer reagierender Drüsensäfte aus dem Blute durch den Vorgang der Diffusion. Seit den fünf Jahren, als die nähere Ausführung dieser Theorie bekannt geworden ist, hat dieselbe häufig eine anerkennende Aufnahme gefunden; daſs dies aber nicht ausnahmlos der Fall war, kann man der Einsicht zu gute halten, mit der man den naheliegenden Einwand machen kann, daſs die Theorie einseitig sei, daſs sie ausschlieſslich eine Erklärung für die Bildung saurer Sekrete, nicht auch für die alkalisch reagierenden enthalte. Hierin hat man mit Recht einen Widerspruch gesehen, der entweder aufgeklärt werden muſs, oder der die Theorie hinfällig macht, wenn sich eine einheitliche Deutung nicht finden läſst. Vf. will hier an eines der maſsgebendsten Werke anknüpfen, an die Bearbeitung der Lehre von den Absonderungsvorgängen durch R. Heidenhain im 5. Bande von Hermann's Handbnch der Physiologie. Nachdem daselbst gelegentlich der Besprechung der Magensäurebildung die Angaben und Versuche über die Zersetzung der Chloride zusammengestellt worden sind, fährt Heidenhain, p. 161 und 162, in folgender Weise fort:

„An Stelle dieser, dem Stande unserer bisherigen Kenntnisse angepaſsten Auffassung der Entstehung freier Salzsäure im Magensafte hat Maly neuerdings eine andere Vorstellung zu setzen versucht, nach welcher es sich bei dem Auftreten der Salzsäure in dem Sekrete nicht sowohl um Entstehung derselben durch den Akt der Absonderung, als um Ausscheidung bereits präformierter Salzsäure aus dem Blute durch Diffusion handeln soll. Maly weist in sehr interessanter Weise nach, daſs in dem Blute Bedingungen gegeben sind, um kleine Mengen Salzsäure aus den Chloriden desselben frei zu machen. So verlockend diese Darstellung ist, weil sie an Stelle hypothetischer Vorgänge klare physikalische Begriffe zu setzen trachtet, so stöſst ihre Durchführung auf zahlreiche Schwierigkeiten, die ebenfalls nur durch Hypothesen zu lösen sind; es ist unter anderem kein Grund abzusehen, weshalb nicht alle Sekrete sauer reagieren sollten, wenn es sich nur um das Abdiffundieren im Blute präformierter Salzsäure durch die Drüsenmembran handelte. Deshalb habe ich es vorläufig nicht für zweckmäſsig gehalten, sie in den Vordergrund zu stellen.“

Indem Vf. meint, daſs das vorwiegendste Bedenken, aber auch das einzige von prinzipieller Bedeutung bei Heidenhain ausgesprochen worden ist, geht er dazu über, zu zeigen, daſs dasselbe nicht besteht, und daſs keine Hypothese nötig ist, seine Anschauungen gegenüber der gemachten und sehr nahe liegenden Einwendung aufrecht zu halten. Durch die vorliegende Untersuchung beabsichtigt er, den Nachweis zu liefern, I. Daſs sich nicht bloſs durch Überlegungen, sondern auch durch das Experiment ein Überschuſs von freien Säuren gegenüber den Basen im Blute nachweisen läſst, d. h. daſs das Blut eine saure Flüssigkeit ist; II. daſs ebenso nicht bloſs in den sogenannten sauren Sekreten. sondern auch in den sogenannten alkalischen Sekreten ein Überschuſs von Säuren gegenüber den Basen enthalten ist, daſs es mit anderen Worten überhaupt nur saure und keine eigentlich alkalischen Sekrete gibt. (Monatsh. f. Chem. **3**. 309—324, Graz, 9. Juni [20.* April.]

Kleine Mitteilungen.

Über die Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre, von Ch. A. Vogler. Für die in der Atmosphäre nachweisbaren Schwankungen des Sauerstoffgehaltes, die teils von v. Jolly, teils von Morley aufgefunden waren, hatte letzterer als Erklärung die Hypothese aufgestellt, daſs sie durch vertikale Luftströmungen veranlaſst seien, indem bei ruhender Luft, dem Dalton'schen Gesetze entsprechend, in den tieferen Schichten mehr Sauerstoff enthalten ist als in den höheren, während abwärts gerichtete Strömungen eine sauerstoffärmere Atmosphäre dem Erdboden nahe bringen (**81**. 113).

Von einer ähnlichen Hypothese war der Vf. ausgegangen, als er vor einigen Jahren die Versuchsergebnisse Jolly's mit den Wetterkarten der deutschen Seewarte verglich. Er vermutete gleichfalls, daſs hierbei die vertikalen Luftströmungen maſsgebend seien, daſs der gröſsere Sauerstoffgehalt, den Jolly mit dem Polarstrome in Zusammenhang gebracht, vielmehr mit den barometrischen Maxima und der geringere Sauerstoffgehalt statt mit dem Äquatorialstrome mit den barometrischen Minima zusammenhänge. Ganz wie Morley, glaubte Vf., die verschiedenen Luftgemische in verschiedenen Höhen der Atmosphäre, nicht unter wechselnden Breiten aufsuchen zu müssen und hat es auch in der Einleitung zu seinen „graphischen Barometertafeln“ (Braunschweig 1880) ausgesprochen. Aber die Verbindung der Sauerstoffschwankungen mit den verti-

kalen Luftströmungen dachte sich Vf. anders als MORLEY. Letzterer ist der Meinung, daſs die in den Barometermaximis niedersinkende Luft Sauerstoffarmut herbeiführe, und daſs in den Minimis die unteren Luftschichten sauerstoffreich seien. Vf. hingegen meinte, daſs während der Barometerminima die durch die Wirbel bewegte Luft sich gleichmäſsig mische, so daſs eine Differenz im Sauerstoffgehalt unten und oben nicht existiert, daſs aber während der barometrischen Maxima die eingetretene Ruhe eine dem DALTON'schen Gesetze entsprechende Entmischung der Atmosphäre und Schichtung des Sauerstoffs eintreten lasse, welche unten einen gröſseren Gehalt des Sauerstoffs zur Folge habe.

Nach MORLEY'S Hypothese wird man also unter hohen Luftdrucken im allgemeinen auf geringen Sauerstoffgehalt am Erdboden, nach des Vf.'s im Durchschnitt auf groſsen Gehalt an Sauerstoff in den unteren Schichten zu rechnen haben. MORLEY glaubte in seinen Versuchen die Bestätigung seiner Annahme zu erblicken, während die Versuche JOLLY'S aus dem Jahre 1876 zu gunsten der VOGLER'schen Erklärung sprechen. Dieser Widerspruch muſs also entweder durch eine neue Kritik der bisherigen Versuchsergebnisse oder durch neue, systematische Versuche gehoben werden. Wo und wann diese Versuche anzustellen wären, ergiebt sich aus der theoretischen Darlegung der VOGLER'schen Hypothese aus dem Jahre 1880, welche Vf. im Auszuge mitteilt in dem neuesten Heft der Zeitschrift der österreichischen Gesellschaft für Meteorologie, dem wir das Nachstehende entnehmen.

In der Barometerformel ist ein Zahlenkoeffizient K enthalten, der von dem Verhältnis des Druckes der trockenen Luft zur Dichtigkeit derselben abhängt und nach den von REGNAULT gefundenen Werten für die Dichtigkeit der kohlensäurefreien, atmosphärischen Luft von 0^0 bei normalem Druck im Meeresniveau unter $45^0 = 18404$ ist. Bei Berücksichtigung des etwas schwankenden Kohlensäuregehaltes der Luft vermindert sich der Koeffizient K noch um einige Einheiten. Aber auch abgesehen von dem Kohlensäuregehalt ist K nicht ganz unveränderlich, weil es die Zusammensetzung der Atmosphäre nicht ist, und das Verhältnis des Sauerstoffs und Stickstoffs der trockenen CO_2freien Luft nicht ganz fest bleibt. Die gröſsten Sauerstoffschwankungen, die JOLLY beobachtete, lagen zwischen 20,5 und 21,0 p. c., die entsprechenden, spezifischen Gewichte der trockenen Luft variieren zwischen 0,001 292 61 und 0,001 293 47, und die zugehörigen Barometerkoeffizienten K zwischen 18407 und 18395, freilich also nur um $^1/_{1500}$, so daſs dieser Faktor bei den unvermeidlichen Fehlern barometrischer Nivellements nicht in betracht kommt.

v. JOLLY beobachtete bei jedem seiner Versuche auch die Windrichtung und glaubte schlieſslich gefunden zu haben, daſs bei herrschendem Polarstrom der Sauerstoffgehalt zu-, bei Äquatorialstrom abnehme, trotzdem der stärkere Pflanzenwuchs unter den Tropen dort gröſseren Sauerstoffvorrat vermuten lasse. Es läſst sich aber eher schlieſsen, daſs die Zusammensetzung der Luft in einer gewissen Beziehung zu der auf- und absteigenden Richtung der Luftströme stehe. Nach den Wetterkarten der Seewarte lag fast ohne Ausnahme, wenn hoher Sauerstoffgehalt sich ergab, der Beobachtungsort München im Bereich eines barometrischen Maximums; Barometerdepressionen schienen den Sauerstoffgehalt energisch zu vermindern. Nun liegt die Erwägung nahe, daſs das gewaltsame Aufrühren und Emporsaugen der Luft im Bereich der barometrischen Minima eine möglichst gleichmäſsige Mischung der unteren und oberen Luftschichten hervorbringen, daſs aber nach dem Eintreten der Ruhe wieder eine teilweise Entmischung erfolgen wird, derart, daſs nach DALTON'S Gesetz jede Gasart des atmosphärischen Gemisches für sich ins Gleichgewicht zu treten sucht. Die Folge ist ein stärkeres Herabsinken des Sauerstoffs, die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes der unteren Schichten, eine neue Störung des Gleichgewichts infolge der Entmischung, jetzt aber in dem Sinne, daſs ein Zuströmen der umliegenden, noch sauerstoffreichen Luft nach dem Gebiete der beginnenden Entmischung erfolgt, wodurch daselbst der Luftdruck steigt und ein dauernd abwärts gerichteter Strom entsteht.

Es ist die Frage, ob nicht auf diesen Vorgang die Bildung der Barometermaxima ebensowohl als auf die Abkühlung der unteren Luftschichten zurückzuführen sei. Es ist ferner fraglich, ob nicht für den Fall eines Barometermaximums der Koeffizient der Barometerformel auf das DALTON'sche Gesetz Rücksicht nehmen sollte. Aber es wäre verfrüht, diese Fragen schon jetzt zu entscheiden, wo die Versuche, auf Grund deren sie aufgeworfen sind, selbstverständlich noch nicht zu ihrer Beantwortung bestimmt waren.

Daſs aber mit dem Beginne der Entmischung nach DALTON'S Gesetz in den oberen Schichten eine Druckänderung und damit eine Ursache für das Herbeiflieſsen der umliegenden Luft nach dem Gebiete der Entmischung entsteht, das läſst sich mittels der Barometerformel nachweisen; ebenso daſs Änderungen des Luftgemisches in den von v. JOLLY nachgewiesenen Beträgen durchaus wahrscheinlich sind.

Denken wir uns zwei Luftsäulen vom Meeresniveau ausgehend, welche in einem bestimmten Niveau gleichen Druck und gleiche Zusammensetzung, also auch gleiche Dichtigkeit besitzen; aber in der einen sei die Luft von unten nach oben gleichmäſsig zusammengesetzt, in der anderen nach dem DALTON'schen Gesetze gelagert. Die Dichtigkeiten des Sauerstoffs σ_0 ist nach v. JOLLY $= 0{,}001\,428\,92$, die des Stickstoffs $\sigma_n = 0{,}001\,257\,46$ unter normalem Druck. Die entsprechenden Barometerkoefficienten K werden dann $K_0 = 1\,665\,085$; $K_n = 18921{,}3$, während

für das Gemisch K_a = 18406,35 ist. Die entsprechenden Drucke in dem Niveau, in dem für beide Säulen der Druck gleich sein und 0,60 m Quecksilber betragen soll, sind, wenn die Zusammensetzung hier 20,5 p. c. O und 79,5 p. c. N ist, in beiden Säulen in diesem Niveau p_a = 0,600 m; p_o = 0,123 m; p_n = 0,477 m.

Vf. berechnete nun die Drucke im Meeresspiegel und in drei anderen Niveaus, und zwar für die Höhen, in denen die erste gleichmäßig zusammengesetzte Luftsäule die Drucke 760, 700, 500 und 400 mm Quecksilber hat, für die zweite Säule mit nach dem DALTON'schen Gesetz gelagerten Bestandteilen, und fand für diese zweite Säule:

Höhe über Meer	Druck in mm	Prozentgeh. d. Sauerstoffs	Dichtigkeit	
0	760,062	21,0158	0,001 293 60	
657	700,026	20,8352	1 191 13	
1890	600,000	20,5000	1 020 48	= Säule I
3347	500,023	20,1087	850 00	
5131	400,093	19,6370	679 69	

Denken wir uns nun die zweite Luftsäule in eine verhältnismäßig enge Röhre inmitten der ersten Säule, deren Querschnitt sehr viel größer sein soll, eingeschlossen und nach Eintritt des Gleichgewichts die Scheidewand entfernt, so ist die nächste Folge eine Ausgleichung des Überdrucks und dadurch bedingte Dichtigkeitsabnahmen, welche in Einheiten der letzten Dezimale betragen: 11, 4, 0, 4,16; während noch Drucküberschüsse bestehen bleiben von + 88, + 53,0, — 44, — 79.

Infolge der größeren Dichtigkeit des unteren Teils der zweiten Säule muß dieser bei der geringsten Störung seines Zusammenhangs zu sinken beginnen, ganz wie eine Säule kühlerer Luft; während der obere Teil, der weniger dicht ist als seine Umgebung, in die Höhe steigen muß wie eine erwärmte Luftsäule; dort, wo die Gemische gleich schwer sind, wird die Luft von den Seiten herbeiströmen und sich hier gleichfalls entmischen.

Hiernach scheint es, als ob in der Entmischung des atmosphärischen Luftgemenges die Vorbedingungen enthalten seien, um die Bildung barometrischer Maxima sowohl als Minima einzuleiten und zu fördern. Von gleichzeitig wirkenden Nebenumständen mag es abhängen, ob für unsere Beobachtung das eine oder andere Gebilde daraus entsteht, ob das Niveau hoch oder tief liegt, in welchem die innere Luftsäule mit der äußeren Umgebung von einerlei Zusammensetzung erscheint. Eine ruhende Luftsäule über einem winterlich abgekühlten Kontinent wird sich bei eintretender Entmischung anders verhalten, als eine solche über dem Meer in der Kalmenzone.

Bekanntlich entstehen in Osteuropa oft, und nicht bloß während des Winters, langwährende, barometrische Maxima, und diese müssen nach vorstehender Hypothese Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in den niederen Luftschichten bewirken. Wenn nun einen Sommer und Winter hindurch auf den wohl ausgerüsteten, meteorologischen Stationen Europas und in einigen günstig gelegenen, physikalischen Laboratorien regelmäßige Luftanalysen nach einer v. JOLLY's bewährten Methoden ausgeführt würden, wenn sich namentlich auch einige hoch gelegene Punkte mit in die Untersuchung einbegreifen ließen (MORLEY will sich aus verschiedenen Teilen Amerikas Luftproben zur Analyse senden lassen), so bestände, wie es scheint, alle Aussicht auf Gewinnung mehrerer Versuchsreihen, welche an verschiedenen Orten unter ähnlichen, und zwar oftmals dauernd ähnlichen Verhältnissen angestellt, jeden Zweifel darüber ausschlössen, ob es sich bei den Schwankungen des Sauerstoffgehaltes um eine gesetzmäßige Erscheinung oder um örtliche Zufälligkeiten handele. (Ntf. **15**. 245—47. 1. Juli.)

Der Gehalt des Cigarrenrauches an Nikotin unter gleichzeitiger Berücksichtigung der giftig wirkenden Verbrennungsprodukte des Tabaks, von RICH. KISSLING. Vf. giebt eine historisch-kritische Besprechung der über diesen Gegenstand seit 1826 ausgeführten Arbeiten. Hieran knüpfen sich Mitteilungen über eigene Versuche, auf deren Einzelheiten verwiesen werden muß und durch deren Besprechung er zu folgenden Resultaten gelangt. Wie jeder Rauch besteht auch der Tabakrauch aus einer großen Anzahl der verschiedenartigsten Stoffe, von denen hier nur einige wenige, nämlich die stark giftig wirkenden, in betracht gezogen worden sind. Von großem Interesse würde allerdings auch der Nachweis derjenigen Rauchbestandteile sein, durch deren Vorhandensein die Güte eines Tabaks wesentlich bedingt wird; aber seitdem sich LIEBIG vergeblich bemüht hat, dasjenige, was man die „Blume des Rheinweines" nennt, in chemische Formeln zu fassen, verspricht man sich von derartigen Untersuchungen wenig Erfolg.

Die stark giftig wirkenden Stoffe, welche im Tabakrauche nachgewiesen wurden, sind Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, die Pikolinbasen und das Nikotin. Die Existenz des Kohlenoxydes im Tabakrauche kann gar nicht bezweifelt werden; es wäre im Gegenteile höchst wunderbar, wenn es nicht darin vorhanden wäre; denn alle Bedingungen zu seiner Entstehung

sind im Rauchprozesse gegeben. Es kommt daher nur auf die quantitative Bestimmung desselben an. Der Einzige, welcher diese auszuführen versucht hat, ist der französische Physiologe LE BON, aber die von ihm gefundenen Zahlen sind ohne Zweifel viel zu hoch. Trotz seiner hohen Zahlen kommt aber LE BON selbst infolge einer einfachen Berechnung zu dem Schlusse, daſs vom physiologischen Standpunkte aus der Kohlenoxydgehalt des Tabakrauches vollständig vernachlässigt werden könne, und auſserdem hat er durch einen direkten Versuch an sich selbst nachgewiesen, daſs eine durch ihren Gehalt an Tabakrauch fast unatembar gewordene Luft nur sehr geringe Mengen (0,01 Volumproz.) Kohlenoxyd enthielt. Schlieſslich ist noch darauf hinzuweisen, daſs der relative Gehalt des Tabakrauches an Kohlenoxyd naturgemäſs ein sehr wechselnder sein muſs, und zwar wechselnd nicht nur mit der Art des Rauchens, sondern vor allem auch mit der Intensität der Verbrennung.

Ganz ebenso verhält sich die Sache hinsichtlich des Schwefel- und Cyanwasserstoffgehaltes. Das Vorhandensein dieser Stoffe ist selbstverständlich; denn der Tabak enthält sowohl Sulfate, als auch organische Stickstoffverbindungen und Alkalien in groſser Menge, so daſs es nur der Glühhitze bedarf, um Schwefel- und Cyanwasserstoff zu erzeugen. Natürlich werden auch diese beiden Stoffe in sehr wechselnden Mengen auftreten, je nach den Bedingungen, unter welchen der Verbrennungsprozeſs verläuft.

Dann sind dieselben aber auch, nach VOGEL'S, LE BON'S und des Vf's. Versuchen, in gar zu geringen Mengen im Tabakrauche enthalten und von zu groſser Flüchtigkeit, um einen wesentlichen Anteil an der Wirkung des Rauches auf den Organismus zu nehmen.

Ganz anders nun liegen die Verhältnisse für das Nikotin. Die Frage, ob dasselbe durch den Rauchprozeſs völlig zersetzt werde, lieſs sich von vornherein nicht wohl beantworten, wenn eine Verneinung durch den Versuch auch ziemlich wahrscheinlich war. Immerhin muſs es sehr überraschen, daſs die Menge des unverändert in den Rauch gelangenden Nikotins eine so bedeutende ist, wie dies aus des Vf's. Versuchen hervorgeht. Es ist ferner einleuchtend, daſs der Nikotingehalt des Rauches wesentlich nur durch denjenigen des ihn erzeugenden Tabaks bedingt und wenig oder gar nicht von der Art des Rauchens und der Intensität der Verbrennung abhängig sein wird. Endlich ist vom physiologischen Standpunkte der hohe Siedepunkt des Nikotins, besonders im Vergleiche mit den drei oben genannten toxischen Stoffen, sehr zu berücksichtigen.

Aus den in seiner Abhandlung erörterten Gründen hat Vf. sich bei seinen Untersuchungen des Tabakrauches im wesentlichen auf den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Nikotins beschränkt. In den in nächster Nr. folgenden beiden Tabellen sind die oben mitgeteilten Resultate von sechs Versuchen übersichtlich zusammengestellt, und zwar hat sich Vf. bei den Berechnungen, sowie bei der Ausführung der Versuche überhaupt von folgenden Erwägungen leiten lassen.

So einfach es ist, den Gehalt des Tabakrauches an Nikotin qualitativ nachzuweisen, so schwierig, ja unmöglich erscheint es, dasselbe aus den Kondensationsprodukten des Rauches auch nur annähernd quantitativ abzuscheiden. Denn wenn auch die Isolierung der in Wasser löslichen Stickstoffbasen, welche durch Destillation im Wasserdampfstrome übergetrieben werden können, leicht mit hinreichender Genauigkeit zu bewerkstelligen ist, so läſst sich die Trennung derselben voneinander immer nur unvollkommen und unter beträchtlichem Materialverluste erreichen. Trotz dieser Schwierigkeiten möchte Vf. aber die von ihm erhaltenen Resultate auch in quantitativ-analytischer Hinsicht für nicht ganz wertlos halten. Ohne die Richtigkeit der Annahme, daſs die verschiedenen, bei der Verbrennung des Tabaks sich bildenden basischen Stoffe verhältnismäſsig zahlreich seien, bestreiten zu wollen, glaubt er doch aus dem ganzen Verhalten der von ihm isolierten Basengemische folgern zu müssen, daſs dieselben auſser Nikotin nur die niederen Glieder der Pikolinreihe in irgendwie beträchtlicheren Mengen enthalten. Da nun die Pikolinbasen in ihren Siedepunkten um so mehr vom Nikotin abweichen, je mehr sich der Platingehalt ihrer Platindoppelsalze demjenigen des Nikotindoppelsalzes nähert, so lieſs sich durch gleichzeitige Bestimmung dieser beiden Kriterien ziemlich sicher feststellen, ob eine erheblichere Verunreinigung des Nikotins mit Pikolinbasen vorlag. Die betreffenden Zahlen für die Siedepunkte und die prozentischen Platinmengen sind folgende:

	Siedep.	Platingehalt
Nikotin	242°	34,36 p. c.
Pyridin	115	34,68
Pikolin	135	33,05
Lutidin	155	31,58
Collidin	171	30,23
Parvolin	188	29,00
Corindin	211	27,84
Rubidin	230	26,82
Viridin	251	25,81
Nikotin	242	34,36

In der Tabelle I (s. nächste Nummer) sind die sämtlichen Resultate von fünf Versuchen übersichtlich zusammengestellt; fortgelassen sind nur drei ganz unwesentliche und unbrauchbare Angaben. Die nicht direkt gefundenen, sondern berechneten Zahlenwerte sind eingeklammert.

Die in der Tabelle II (s. nächste Nummer) aufgeführten Nikotinmengen sind in folgender Weise berechnet. Da der Siedepunkt der isolierten Stickstoffbasen mit einer einzigen Ausnahme* stets über 200° lag, so war wesentlich der Platingehalt ihrer Doppelsalze entscheidend. Sank derselbe nicht unter 34,15 p. c., so wurden die betreffenden Zahlen als reines Nikotin in Rechnung gestellt. Auch in den Fällen, wo der Platingehalt höher als 34,5 p. c. lag, ist reines Nikotin berechnet, da hier wahrscheinlich eine teilweise durch eine geringe Beimengung von Pyrrol verursachte Ausscheidung von metallischem Platin stattgefunden hatte. Eine extreme Zahl (35,51 p. c. Pt) wurde bei Versuch 3 erhalten; Vf. hat auch in diesem Falle eine Verunreinigung mit metallischem Platin angenommen und 80 p. c. der erhaltenen Stickstoffbasen als Nikotin berechnet. Ein gleiches ist bei der zunächst stehenden Zahl (Pt = 35,12 p. c.) geschehen. Betrug der Platingehalt weniger als 33,7 p. c., so wurden die betreffenden Zahlen einfach aufser Rechnung gelassen. Lagen die Werte für den Platingehalt innerhalb der Zahlen 34,15 und 33,90, resp. 33,90 und 33,70, so wurden nur 90, resp. 80 p. c. der betreffenden Stickstoffbasen als Nikotin berechnet. Vf. hat nun noch den einen schon oben erwähnten besonderen Fall (Versuch 4) zu berücksichtigen. Da das Sieden des Basengemisches schon bei 130° begann, während der Platingehalt des Doppelsalzes 34,13 p. c. betrug, so mufs hier eine gröfsere Verunreinigung mit den niedriger siedenden Pikolinbasen angenommen werden.

Vf. hat deshalb nur 80 p. c. der betreffenden Stickstoffbasen als Nikotin angenommen. Mit den so erhaltenen Zahlen wurden die Werte (s. Tabelle II. in der nächsten Nr.) berechnet.

Wenngleich den in Tabelle II. zusammengestellten Zahlen eine absolute Bedeutung schlechterdings nicht beigelegt werden kann, so lassen sich aus ihnen doch in mehrfacher Hinsicht interessante Schlüsse ziehen. Zunächst ist mit genügender Sicherheit festgestellt, dafs nur ein verhältnismäfsig kleiner Teil des in einer Cigarre enthaltenden Nikotins durch den Rauchprozefs zerstört wird und ein relativ grofser in den Rauch übergeht; das letztere hängt allerdings wesentlich davon ab, wie weit die Cigarre aufgeraucht wird. So wurde bei Versuch 1 ungefähr ebenso viel Nikotin durch den Rauchprozefs zerstört wie bei Versuch 2; dagegen ging im ersteren Falle bei 13,8 p. c. unverrauchtem Tabak 52 p. c., im zweiten, wo 36,6 p. c. des Tabaks an Spitzen und Enden zurückblieben, nur 27,8 p. c. des verrauchten Nikotins in den Rauch über.

Dieses Ergebnis konnte man übrigens voraussehen; denn es ist klar, dafs bei einer in Brand befindlichen Cigarre die langsam vordringende Glutzone die destillierbaren Stoffe vor sich hertreibt, in folge dessen im noch unverbrannten Teile der Cigarre eine stete Anhäufung derselben stattfindet. Man wird mithin sagen können, dafs der Gehalt des unverbrannten Teiles einer Cigarre an destillierbaren Stoffen der Länge desselben umgekehrt proportional ist.

---

* Wie aus Tabelle II (s. nächste Nummer) ersichtlich, wurden in vier Fällen keine Siedepunktbestimmungen ausgeführt; doch sind die betreffenden Zahlen, mit Ausnahme der schon wegen des geringen Platingehaltes wegfallenden in Versuch 4, trotzdem berücksichtigt, da die Siedepunkte in den anderen drei Fällen ohne Bedeutung sind.

(Schlufs folgt.)

Inhalt: Berthelot, Elektromotorische Kraft eines Zinkkohleelementes 546; Reziproke Verdrängungen der Haloide 550; Reziproke Verdrängungen der mit dem Quecksilberoxyd verbundenen Säuren 552. — Braun, F., Elektrizitätsentwickelung als Äquivalent chem. Prozesse 546. — Cailletet, L., und Bordet, Hydrate, die sich durch Druck und Ausdehnung bilden 549. — Combes, Vermeintl. Verbind. NH_2 555. — Forcraud, de, Hydrat des Schwefelwasserstoffes 550. — Gross, Th., Selen und Schwefel 555. — Kissling, R., Nikotin im Cigarrenrauch und Tabak 558. — Kohlrausch, W., Elektrisches Leitungsvermögen der Schwefels. und die Dichtigkeit der konzentr. Schwefels. 555. — Lasswitz, K., Lehre von den Elementen 545. — Maly, R., Das Basensäureverhältnis im Blutserum 555. — Mauthner, J., Optisches Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins 547. — Müntz, A., und E. Aubin, Kohlensäuregeh. der Luft 554; Best. der Kohlens. in der Luft 554. — Pfaundler, L., Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech 554. — Reiset, J., Kohlensäuregeh. der Luft 554. — Schröder, H., Volumkonstitut. flüss. Verbb. 545. — Tommasi, D., Elektromotor. Kraft eines Zinkkohleelementes 547. — Troost, L., Best. der Dampfdichten 548. — Vogel, H. W., Verschied. Modifikat. des Brom- und Chlorsilbers 547; Photometer 547. — Vogler, Ch. A., Schwank. des Sauerstoffgeh. der Atmosphäre 556.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 36. **Chemisches Central-Blatt.** 6. Septbr. 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

F. M. Raoult, *Gesetz der Erstarrung der Benzollösungen neutraler Substanzen.* (Forts. von S. 437). Die Methode ist dieselbe, wie die früher angewendete. Es wurden stets 115 ccm Benzol und soviel von der betreffenden Substanz genommen, dafs die Erniedrigung des Erstarrungspunktes 1—2° betrug. Das angewandte Benzol war fast chemisch rein und erstarrte bei 4,96°. Folgendes sind die Resultate:

Substanzen gelöst in Benzol	Formel	Molekular-gewicht	Erniedrigung des Erstarrungsp. für 1 g Subst. in 100 g Benzol	Produkt aus dem Molekulargew. in die Temperaturerniedrig.
Methyljodid	C_2H_3I	142	0,335	50,4
Chloroform	C_2HCl_3	119,5	0,428	51,1
Perchlormethan	C_2Cl_4	154	0,333	51,2
Schwefelkohlenstoff	C_2S_4	76	0,654	49,7
Äthyljodid	C_4H_5I	156	0,331	51,6
Äthylbromid	C_4H_5Br	109	0,461	50,2
Hexylwasserstoff	$C_{12}H_{14}$	86	0,597	51,3
Äthylenchlorid	$C_4H_4Cl_2$	99	0,491	48,6
Terebenthen	$C_{20}H_{16}$	136	0,366	49,8
Nitrobenzol	$C_{12}H_5NO_4$	123	0,390	48,0
Naphtalin	$C_{20}H_8$	128	0,391	50,0
Anthracen	$C_{28}H_{10}$	178	0,287	51,2
Methylnitrat	$C_2H_3NO_6$	77	0,640	49,3
Methyloxalat	$C_8H_6O_8$	118	0,417	49,2
Methylsalicylat	$C_{16}H_8O_6$	152	0,339	51,5
Äther	$C_8H_{10}O_2$	74	0,671	49,7
Äthylsulfid	$C_8H_{10}S_2$	90	0,576	51,8
Äthylcyanid	C_6H_5N	55	0,938	51,6
Äthylformiat	$C_6H_6O_4$	74	0,666	49,3
Äthylvalerianat	$C_{14}H_{14}O_4$	130	0,384	50,0
Allylsulfocyanid	$C_8H_5NS_2$	99	0,519	51,4
Nitroglycerin	$C_6N_3H_5O_{18}$	227	0,220	49,9
Tributyrin	$C_{30}H_{26}O_{12}$	302	0,161	48,7
Trioleïn	$C_{114}H_{104}O_{12}$	884	0,056	49,8
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	44	1,107	48,7
Chloral	$C_4HO_2Cl_3$	147,5	0,342	50,3
Benzoylaldehyd	$C_{14}H_6O_2$	106	0,473	50,1
Campher	$C_{20}H_{16}O_2$	152	0,338	51,4
Aceton	$C_6H_6O_2$	58	0,850	49,3
Valeron	$C_{18}H_{18}O_2$	142	0,359	51,0

Der Erniedrigungskoeffizient, d. i. die Erniedrigung des Erstarrungspunktes durch 1 g Substanz, gelöst in 100 g Benzol, ist für die einzelnen Substanzen sehr verschieden; gleichwohl ist das Produkt mit dem Molekulargewichte des betreffenden Körpers nahezu konstant. Dieses Produkt, welches die Temperaturerniedrigung für ein Molekül darstellt, ist etwa gleich 50. Es folgt hieraus, daſs Acetone, Aldehyde, Äther, Kohlenwasserstoffe und deren Derivate, wenn molekulare Mengen derselben in dem gleichen Gewichte Benzol gelöst werden, den Erstarrungspunkt des letzteren um gleichviel Grade erniedrigen. Dies Gesetz stimmt mit dem für wässerige Lösungen gefundenen überein und man kann daher wohl im allgemeinen folgendes aussprechen.

In vielen Fällen hängt die Erniedrigung des Erstarrungspunktes eines Lösungsmittels nur von dem Verhältnisse der Molekülzahlen des betreffenden Körpers zu dem Lösungsmittel ab; sie ist unabhängig von der Natur, der Zahl und dem Arrangement der Atome, welche in den gelösten Molekülen enthalten sind. (C. r. **95.** 187—89. [24.*] Juli.)

A. Henninger, Über die *Gegenwart eines Glykols im Wein.* Unter den zahlreichen Nebenprodukten der Alkoholgärung ist eines der wichtigsten das Glycerin, welches im Weine zuerst von PASTEUR nachgewiesen ist. Es fehlt in keiner gegorenen Flüssigkeit und seine Gegenwart darf, wenn man den wahren Nahrungswert eines solchen bestimmen will, nicht vernachlässigt werden. Das Glycerin kann nämlich bis zu einem gewissen Grade bei der Ernährung das Stärkemehl und die Fette ersetzen. Zwischen diesem dreiatomigen Alkohol und den einatomigen Alkoholen stehen die Glykole, welche bis jetzt noch nicht als Produkte der Weingärung beobachtet worden sind. Gleichwohl ist ihre Bildung wahrscheinlich, und daſs sie bis jetzt noch nicht als Bestandteil der Weine angegeben worden sind, liegt vielleicht nur an der Schwierigkeit ihres Nachweises. In der That ist es nicht leicht, kleine Mengen von Glykolen aus wässeriger Lösung zu isolieren; die fraktionierte Destillation ist das einzige praktische Mittel, welches man hierzu anwenden könnte, aber die Wasserdämpfe reiſsen immer eine beträchtliche Menge dieser Körper mit fort.

Um die Empfindlichkeit dieses Mittels zu prüfen, hat Vf. eine Lösung von 10 g Propylglykol in 10 l Wasser der fraktionierten Destillation unterworfen, wozu er sich des von ihm und LE BEL konstruierten Destillationsapparates bediente. Derselbe wurde insofern etwas modifiziert, daſs man soviel Kugeln übereinander anbrachte, als die Natur der Flüssigkeit gestattete, denn das erhaltene Resultat ist eine Exponentialfunktion der Zahl der Kugeln. Es wurde zu diesem Zwecke ein Apparat mit 25 Kugeln angewendet. Hiermit erhielt man durch eine einzige Destillation 6—7 g Propylglykol, welcher bei 188° siedete. Man kann demnach aus einer Lösung, welche 1 p. m. Glykol enthält, ungefähr $^2/_3$ des letzteren wieder erhalten.

Auf grund dieses sehr günstigen Resultates wurde nun eine Untersuchung eines Bordeauxweines vom Jahre 1881 unternommen, welcher unzweifelhaft unverfälscht war. 50 l desselben wurden mit demselben Apparate destilliert. Zuerst wurde der Alkohol abgeschieden, welcher auſser den Weinessenzen noch eine gewisse Menge höherer Alkohole, über welche Vf. in einer nächsten Mitteilung Bericht erstatten will, mitnahm. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war. Den Rückstand behandelte man mit Kalkmilch, filtrierte, beseitigte den Kalk durch Kohlensäure und destillierte, bis nur 5 l zurückblieben. Von diesem Momente an destillierte man im Vakuum mittels eines Apparates mit 15 Kugeln und überlieſs den Rückstand (ungefähr 1,5 l) der langsamen Verdampfung im Vakuum, nachdem man eine kleine Menge Kalk zugesetzt hatte. Um aus dem gefärbten Verdampfungsrückstande das Glycerin und den Glykol zu trennen, wurde jener in dem gleichen Volum absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit 2 Vol. Äther versetzt, wodurch die Salze in Form einer harzigen Masse abgeschieden wurden. Letztere verwandelten sich bald in eine harte, glasartige Substanz, welche noch eine beträchtliche Menge Glycerin enthielt. Die Auflösung in Alkohol und die Fällung durch Äther wurde noch fünfmal wiederholt und die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten dann im Wasserbade destilliert. Den Rückstand endlich destillierte man im Vakuum, was sehr schwierig war, da die Masse auſserordentlich schäumt. Man sammelte auf diese Weise 200 g Glycerin, welches eine kleine Menge eines Glykols enthielt. Letzterer kann durch fraktionierte Destillation, zuerst im Vakuum und dann bei gewöhnlichem Luftdrucke isoliert und gereinigt werden. Er bildete eine farblose, etwas klebrige Flüssigkeit, welche mit Wasser mischbar war und ohne Zersetzung bei 178,5° (die ganze Quecksilbersäule des Thermometers in Dampf) siedete. Er besaſs einen eigentümlich empyreumatischen Geruch. Seine Dichte ist 1,018 bei 0° und 1,002 bei 20°. Die Analyse ergab die Formel $C_4H_{10}O_2$. Der Essigsäureäther, $C_4H_8(C_2H_3O_2)_2O_2$, siedet bei 192 bis 193°. Es ist demnach *Butylglykol* und scheint mit dem Isobutylglykol von NEVOLE. $(CH_3)_2$—C.OH—CH_2.OH, identisch zu sein. NEVOLE giebt den Siedepunkt desselben gleich 176—178° und die Dichte gleich 1,0129 bei 0° und 1,0003 bei 20° an. Zur Ver-

gleichung stellte der Vf. denselben Glykol aus Isobutylen dar und wandelte ihn in den Essigäther um. Beide Produkte erwiesen sich in der That als identisch mit dem obigen. Dieses Resultat steht mit der Thatsache im Einklange, daſs der Gärungsbutyl- und -amylalkohol derselben Reihe der nicht normalen Alkohole angehören.

Was die Menge betrifft, in welcher dieser Glykol im Weine enthalten ist, so wurden aus 50 l Wein etwa 6 g gewonnen; allein es ist evident, daſs in Wahrheit der Gehalt ein gröſserer sein muſs, weil mit dem Wasser jedenfalls eine beträchtliche Menge übergegangen ist. Um die Gröſse dieses Verlustes annähernd abzuschätzen, wurde der beschriebene Versuch mit synthetischem Isobutylglykol wiederholt, indem man 10 l einer wässerigen Lösung desselben, welche 10 g enthielt, destillierte. Es wurden 6,6 g statt 10 g wieder gewonnen. Die 10 kg Wasserdampf hatten also 3,4 kg mit übergerissen. Für 50 l würde der Verlust also 17 g betragen, und dazu die oben erhaltenen 6 g addiert, giebt 23 g Glykol in 50 l Wein. (C. r. **95**. 94—96. [10.*] Juli.)

Carl Kolbe, Über die *Bromadditionsprodukte der Crotonsäuren und der Methakrylsäure*. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in kurzer Zusammenstellung folgende: 1. Die aus der normalen und aus der Isocrotonsäure durch Addition von Brom erhaltenen Dibrombuttersäuren sind identisch, während aus der Methakrylsäure eine isomere Verbindung, die Dibromisobuttersäure, entsteht. — 2. Durch Zersetzen mit Wasser oder kohlensaurem Natron erhält man aus der Dibromisobuttersäure Aceton (neben etwas Propionylaldehyd), Brommethakrylsäure und Bromoxyisobuttersäure, dagegen aus der normalen Dibrombuttersäure: Monobrompropylen, Oxybrombuttersäure und Dioxybuttersäure. — 3. Durch Behandeln mit Natronlauge wird sowohl der normalen als der Dibromisobuttersäure Bromwasserstoffsäure entzogen unter Bildung von Bromcrotonsäure, resp. Brommethakrylsäure. (Journ. prakt. Chem. [2.] **25**. 369—98. Ende Juni.)

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

A. Béchamp, Über die *zersetzende Wirkung gewisser organischer Substanzen auf das Wasserstoffsuperoxyd*. Die Untersuchungen von Bert und Regnard, über welche vor kurzem (S. 478) berichtet worden ist, haben ein von dem Vf. bereits im Jahre 1880 mitgeteiltes Faktum bestätigt, nämlich, daſs die zersetzende Wirkung des Fibrins ausschlieſslich demjenigen Teile desselben zukommt, welcher in Salzsäure unlöslich ist. Vf. zeigt in der folgenden Mitteilung, in welcher Beziehung diese Beobachtung zu den älteren Mitteilungen von Thenard, sowie zu seinen eigenen Arbeiten steht. Letztere sind bekanntlich von dem Gedanken geleitet, daſs die fermentative Wirkung verschiedener Substanzen des Organismus auf Mikrozymen zurückzuführen sei, und demnach fragte es sich, ob nicht vielleicht auch die Fähigkeit des Fibrins, den Stärkekleister zu verflüssigen und das Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, hierin begründet liege. Der Versuch hat diese Hypothese bestätigt. Derjenige Teil des Fibrins, welcher von Salzsäure nicht gelöst wird und welcher nur eine minimale Fraktion der ganzen Masse bildet, ist eine feine körnige Substanz und besteht aus Mikrozymen von weniger als $^1/_{100}$ Millimeter Durchmesser, welche nach sorgfältigem Auswaschen den Stärkekleister verflüssigen und das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen. Die von der Salzsäure gelöste organische Substanz dagegen vermag, nachdem sie durch Ammoniak gefällt und gut ausgewaschen ist, keine dieser Wirkungen hervorzubringen. (C. r. **94**. 1601—4. [12.*] Juni.)

A. Béchamp, *Mikrozymen als Ursache der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch animalische und vegetabilische Gewebe*. Der Vf. hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, über deren Resultate er dahin berichtet, daſs die Mikrozymen der verschiedenen Organe und Gewebe unter sich funktionell verschieden sind und sich auch bezüglich der Energie, mit welcher sie das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, unterscheiden. Seine Versuche hat er, indem er sich an Thenard anlehnte, in der Weise ausgeführt, daſs er hintereinander ein bekanntes Volum Wasserstoffsuperoxyd und die zersetzende Substanz in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke einführte. Hier zeigte sich die Schwierigkeit, daſs das Wasserstoffsuperoxyd, sobald es völlig frei von Säure ist, durch das Quecksilber unter Entwickelung einer geringen Menge Sauerstoff zersetzt wird. Wenn man es, wie Thenard gethan hat, schwach ansäuert, so wird die Aktivität der Mikrozymen vermindert. Andererseits ist es auch völlig unmöglich, sich ganz frei von atmosphärischen Mikrozymen zu halten. Es wurde deshalb bei jeder Versuchsreihe zur Vergleichung ein anderer Versuch noch mit ausgeführt, um den Einfluſs des Quecksilbers und der atmosphärischen Keime festzustellen. Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Resultate. Sie giebt die Menge an, welche aus einem gegebenen Volum Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird.

Natur der einwirkenden Substanz	Volum des Wasserstoff-superoxydes	Dauer des Versuches						
		20 Min.	3 St.	4 St.	5 St.	24 St.	26 St.	44 St.
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
Quecksilber allein in einer grofsen Röhre	5	—	0,5	—	—	—	—	—
Mangansuperoxyd . . .	2	26	—	—	—	27	—	—
Blutserum, filtriert 4 ccm .	5	0,5	—	—	—	3	—	—
„ über SO_3BaO, 2 ccm .	2	—	—	0,1	—	—	—	1,2
Quecksilber allein in einer kleinen Röhre	2	—	—	—	—	—	—	0,6
Mikrozymen von nicht defibriniertem Blute, mit Äther gewaschen	5	—	38,5	—	—	46	—	—
Mikrozymen der Leber (Schaf) trocken	5	—	28,5	—	—	37,5	—	—
Mikrozymen der Leber (Schaf) frisch	2	—	—	—	—	21	—	—
Mikrozymen (einige Bakterien enthaltend)	2	—	—	—	—	22	—	—
Mikrozymen von nicht defibriniertem Blute	2	—	—	18,5	—	20,5	—	21
Mikrozymen von defibriniertem Blute	2	12,5	—	—	18,6	—	20	—
Lungenmikrozymen (Schaf) .	2	—	—	—	—	21,4	—	—
„ von anderer Darstellung	2	15	—	—	—	27,3	—	—
„ (Hund) .	2	18	—	—	—	29	—	—
Milzmikrozymen (Hund) .	2	—	—	—	—	9,8	—	—
Herzmikrozymen (Hund) .	2	—	—	—	—	12,5	—	—
„ gut ausgewaschen (Hund)	2	—	—	—	—	8,8	—	—
Pankreasmikrozymen, frisch (Hund)	2	—	—	—	—	3,4	—	—
„ trocken, alt (Ochse)	2	—	—	—	—	2	—	—
Gehirnmikrozymen (Hund) .	2	—	—	—	—	2,8	—	—
Herzmikrozymen (Schaf) .	2	—	—	—	—	3,3	—	—
Herzinfusum (Schaf) filtriert über SO_3BaO . . .	2	—	—	—	—	1	—	—
Osseïn oder Knochenhaut (Schaf)	2	—	—	—	—	1	—	—
Dasselbe fein zerteilt . .	2	—	—	—	—	0,8	—	—
Klauenhaut mit HCl und Wasser gewaschen	2	—	—	—	—	0,4	—	—
Horn vom Schaf, zerteilt, gewaschen etc.	2	—	—	—	—	0,6	—	—
Knochen vom Schaf, gut gewaschen	2	—	—	—	—	0,8	—	—
Magenmikrozymen (Hund) .	2	—	—	—	—	0,4	—	—
Magensaftmikrozymen (Hund)	2	—	—	—	—	6	—	—
Harnmikrozymen (Mensch) mit Bakterien	2	—	—	—	—	14	—	—
Staub des Laboratoriums .	2	—	—	—	—	0,5	—	—

Bei jedem Versuche wurde von jeder Substanz das gleiche Volum angewendet, ungefähr 1 ccm. (C. r. **94**. 1653—56. [19.*] Juni.)

Russell und **Lapraik**, *Spektroskopische Untersuchung des Chlorophylls*. Das Chlorophyll wurde durch eine Mischung von Alkohol und Äther extrahiert. Die Lösung zeigte stets das wohl bekannte Absorptionsspektrum mit vier gut markierten Banden. Durch Zusatz von etwas Salzsäure tritt sofort eine Änderung ein, indem die eine Bande des

Spektrums verschwindet. Nach größerem Säurezusatze zeigt sich ein anderes Absorptionsspektrum. Die Einwirkung der Säure macht sich durch zwei Stadien merklich, welche beide durch ein Absorptionsspektrum charakterisiert sind. Das erste Spektrum nennen die Vff. das Halbsäurespektrum, das zweite das Säurespektrum. Diese Wirkung ist nicht auf die Salzsäure beschränkt, sondern kommt auch der Schwefelsäure und Salpetersäure zu. Mit Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure geht die Wirkung nur bis zum Halbsäurespektrum. Eben dasselbe Halbsäurespektrum wird erhalten, wenn man eine Chlorophylllösung bei 80° eindampft und den Rückstand wieder löst. Wenn eine Chlorophylllösung mit Alaun versetzt wird, so zeigt der gefällte Farbstoff nachher das Halbsäurespektrum. Durch Bleisubacetat dagegen wird das Chlorophyll unverändert gefällt. Die Blätter einiger Pflanzen, z. B. des Weinstockes etc. geben ein so saures Extrakt, daſs das Chlorophyll sogleich in die Halbsäuremodifikation umgewandelt erscheint; durch Zusatz von Calciumcarbonat erhält man dann das normale Spektrum. Alkalien bewirken eine charakteristische Änderung des Absorptionsspektrums: alle Banden verschwinden auſser der wohl bekannten Bande im Rot, welche sich nach dem Blau hin verbreitert. Durch weiteren Zusatz von Kali- oder Natronlauge spaltet sich diese Bande in zwei. Die Halbsäuremodifikation giebt mit Alkalien ein von dem eben beschriebenen verschiedenes Spektrum. Das einbandige Spektrum, welches durch Einwirkung von Alkalien entsteht, kann auch durch Fällung des Chlorophylls mit Kupfersulfat, Auswaschen des Niederschlages, Trocknen und Wiederlösen in Alkohol und Äther erhalten werden. Diese Modifikation des Chlorophylls scheint die beständigste zu sein. Sie läſst sich in starker Schwefelsäure lösen und unverändert durch Wasser wieder fällen. Die Vff. haben auch einige Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf diese Substanzen gemacht. Zum Schluſs berichten sie über verschiedene grüne Farbstoffe in jungen und alten Blättern. (Chem. N. **45**. 250. 9. [1.] Juni. London, Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **41**. 330—34. Juli.)

Edwin Johanson, Über *Weidengallen*. (Pharm. Ztschr. für Ruſsl. **21**. 455—63. 20. Juni.)

A. Mori, Über die *ersten Produkte der Pflanzenassimilation*. Bekanntlich hat BAEYER die Hypothese aufgestellt, daſs die assimilierende Pflanze die aufgenommene Kohlensäure, mit Wasser verbunden, unter dem Einflusse des Lichtes in Formaldehyd und O nach der Gleichung $CO_2,H_2O = CH_2O + O_2$ umwandele. Diese Hypothese hat Vf. einer Prüfung unterzogen, in welcher er die Gegenwart des Aldehyds in assimilierenden Pflanzen nachzuweisen versuchte. Er bediente sich dabei zunächst des von LÖW und BOKORNY eingeführten Reagenz, sehr verdünnter Silbernitratlösungen, aus denen durch Aldehyd Silber gefällt wird. Es gelang ihm nun, überall an niederen und höheren Pflanzen, welche, mit Chlorophyll versehen, im Sonnenlichte assimiliert hatten, unter den notwendigen Vorsichtsmaſsregeln die Gegenwart von Aldehyd nachzuweisen. Hatte er die chlorophyllhaltigen Pflanzen längere Zeit, 24 oder 48 Stunden, im Dunkeln gehalten, so daſs voraussichtlich das erste Assimilationsprodukt nicht mehr zugegen war, so war auch die Schwärzung durch Silbernitratlösung bedeutend geringer oder gar nicht zu beobachten. Auch mittels eines von HUGO SCHIFF angegebenen Reagenz auf Aldehyd, mit dem schwefligsauren Rosanilin, konnte Vf. dieselben Beobachtungen anstellen, welche das gleiche Resultat ergaben. Er hält infolge dessen die Hypothese von BAEYER über die ersten Produkte der Pflanzenassimilation für bestätigt. (Nuovo Giornale botanico **14**. 147; Naturf. **15**. 300. Aug.)

Hugo de Vries, Über die *Funktion der harzartigen Stoffe in den Pflanzen*. Die physiologische Bedeutung der in besonderen Organen der Pflanzen abgelagerten, an dem pflanzlichen Stoffwechsel sich nicht beteiligenden Nebenprodukte, wie Milchsaft, Gummi, Harz und Schleim, hat Vf. zum Gegenstande einer theoretischen Untersuchung gemacht, deren Resultat hier kurz angegeben werden soll. Zunächst wird der Nachweis geführt, daſs die Harze der Pinien den Zweck haben, jede zufällige Verletzung der Pflanze durch einen die Wunde schützenden Überzug gegen Schaden zu bewahren, und daſs die Anordnung der Harzgefäſse wie die Beschaffenheit des nur bei Verletzungen ausflieſsenden Sekretes letzteres für diesen zur Erhaltung der Pflanze sehr wichtigen Heilungsprozeſs ganz besonders gut befähigen. Ganz dieselbe Funktion haben nun die den Koniferenharzen analogen Säfte anderer Pflanzen; auch diese sind im stande und am besten geeignet, zufällige Verletzungen der Pflanzen mit einem schützenden Überzuge zu umhüllen und die Heilung der Wunden zu begünstigen. Die weitere Ausführung und Begründung dieser Ansicht muſs im Originale nachgelesen werden. (Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles **17**. 59; Naturf. **15**. 300. Aug.)

A. Béchamp, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf den roten Farbstoff des Blutes und auf das Hämatosin*. Ochsenblutserum, wohl gereinigt von Mikrozymen durch sorgfältige Filtration über schwefelsaurem Baryt, zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd nicht. Die rote Lösung dagegen, welche die von defibriniertem Blute getrennten Blutkügelchen*

geben, entwickelt Sauerstoff, während sie sich zu gleicher Zeit entfärbt. Unter diesen Bedingungen kann die Zersetzung weder auf Mikrozymen, noch auf Blutkörperchen zurückgeführt werden; es ist vielmehr, wie sich Vf. überzeugt hat, der rote Farbstoff des Blutes, und in demselben das Hämatosin, über dessen Darstellung Vf. vor einigen Jahren (C. r. **78**. 850) Näheres mitgeteilt hat. Im übrigen sei auf das Original verwiesen. (C. r. **94**. 1720—22. [26.*] Juni.)

Friedr. Emich, Über das *Verhalten der Rindsgalle zu der Hüfner'schen Reaktion und einige Eigenschaften der Glykocholsäure.* (Monatsh. für Chem. **3**. 325—42. 9. Juni. [20.*] April. Graz.)

P. Chapoteaut, Über den *Magensaft.* Um den zu den Untersuchungen nötigen Magensaft zu erhalten, wurden die Magen von frisch getöteten Schafen rasch gewaschen, dann die Pepsindrüsen abgetrennt, mit Sorgfalt verrieben und auf Glasplatten bei 50° getrocknet. Hierdurch erhielt man einen häutigen Rückstand von eingetrocknetem Magensafte und fetten Substanzen, welche letzteren man durch Äther entfernen kann, ohne die verdauende Wirkung des ersteren zu beeinträchtigen. Das so erhaltene Produkt wurde dann wiederholt mit destilliertem Wasser (100 g in 3 l) behandelt, und hinterliefs zuletzt einen Rückstand, der keine verdauende Wirkung mehr besafs. Die wässerige Lösung hinterläfst nach dem Abdampfen ein Pepsin, welches sein 3000 faches Gewicht Fibrin löst; verdünnt man dieselbe Lösung mit ihrem gleichen Volum 95 prozentigem Alkohol, so scheidet sie einen weifsen, neutralen, pulverförmigen Körper ab, während die wässerig-alkoholische Lösung eine saure Reaktion zeigt. Wird der Alkohol durch Verdampfen bei 50° entfernt, so löst die zurückbleibende Flüssigkeit das Fibrin nicht mehr auf; die weifse, pulverige Substanz dagegen, welche sich abgeschieden hatte, besitzt, wenn sie mit etwas Säure versetzt wird, eine stark verdauende Wirkung; sie scheint also der wirksame Bestandteil des Pepsins zu sein. In ihren Eigenschaften steht sie den Eiweifskörpern nahe. Ihre Lösung wird bei 70° koaguliert; durch Metallsalze, Kalkwasser und Barytwasser wird sie gefällt. Aus der sauren Lösung erhielt man ein in Wasser wenig und in Alkohol von 60° gar nicht lösliches Barytsalz. Jedenfalls ist die Säure eines der aktiven Elemente des Pepsins, denn die eiweifsartige Substanz besitzt ein geringeres Verdauungsvermögen als die Lösung, aus welcher sie abgeschieden wurde. Das Pepsin scheint demnach eine Verbindung eines eiweifsartigen Körpers mit einer organischen Säure zu sein. (C. r. **94**. 1722—23. [26.*] Juni.)

P. Chapoteaut, Über den *Magensaft.* Anstatt den in der vorigen Notiz (s. o.) erwähnten weifsen Körper durch Alkohol (wodurch er modifiziert wird) abzuscheiden, kann dies besser durch Ansäuern der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure oder andere Säuren, welche ihn nicht wieder lösen, geschehen; überschüssige Salzsäure aber löst ihn leicht. Dieser weifsliche Niederschlag ist jedenfalls der aktive Teil des Magensaftes, wie folgende Versuche zeigen. Nach 5—6 Minuten wandelt er bei Gegenwart von Milchsäure (10 bis 12 Tropfen in 50 ccm Wasser) in der Kälte das Fibrin und das Fleisch in Syntonin um; bei +60° bewirkt er Peptonisation. 1 l Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 2 g des Körpers. Diese Lösung koaguliert bei 100° nicht, verliert aber ihre Wirksamkeit; sie wird durch Kalk- und Barytwasser, sowie durch Bleisubacetat gefällt und wirkt auf das polarisierte Licht nicht ein. Die Elementarzusammensetzung ist 51 C, 7,2 H und 15,4 N, kommt also der der Eiweifskörper sehr nahe. Im Magensafte kommt er als Kalisalz vor, ebenso wie noch ein anderer Eiweifskörper, welcher keine verdauende Wirkung auf Blutfibrin besitzt, und wie die fette Säure, deren früher gedacht wurde und welcher der Magensaft seine sauren Eigenschaften verdankt. Letztere besitzt für sich keine verdauende Wirkung; sie kann das Pepsin weder in der Kälte, noch bei 50° aus seinem Kalisalze abscheiden und ist überhaupt sehr schwach. (C. r. **95**. 140—41. [17.*] Juli.)

Schmidt-Mülheim, *Untersuchungen über fadenziehende Milch.* Die fadenziehende Milch ist dadurch charakterisiert, dafs zunächst normal erscheinende Milch nach einigem Stehen eine schleimige Beschaffenheit annimmt und dafs sie sich in diesem Zustande in lange Fäden ausziehen läfst. Da längst feststeht, dafs derartige Milch eine starke Infektionsfähigkeit besitzt, so dafs sie mittels sehr kleiner Quantitäten auf grofse Mengen gesunder Milch binnen kurzer Zeit übertragen werden kann, so liegt die praktische Wichtigkeit der hierauf bezüglichen Untersuchungen klar vor Augen. Die Ursache der Veränderung ist ein theoretisch interessanter Gärungsvorgang. Vf. fand charakteristische Mikroorganismen, welche als das Ferment der schleimigen Gärung anzusehen sind und nicht das Caseïn, sondern den Milchzucker zersetzen. Temperaturen von 60° C., sowie eine Reihe der gewöhnlichen Desinfektionsmittel töten das Ferment. Man kann Milch vor Infektion mit diesen Mikroorganismen schützen, sobald man dieselbe kocht oder doch wenigstens auf 60—70° erwärmt. Vf. schreibt den Ursprung und die Verbreitung der fadenziehenden Milch der Unreinlichkeit der Milchgefäfse zu, da wohl kaum das Ferment mit der Milch

den Euter verläßt. Behandeln der Gefäße mit heißem Wasser macht die Ausbreitung unmöglich. (Pflüg. Arch.; Pharm. Centralh. **23.** 373—74. 10. Aug.)

Hugo Schulz, *Die Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure.* Daſs unter Umständen eine schwache Säure das Salz einer stärkeren Säure zu zerlegen und sich mit der freigewordenen Base zu verbinden vermag, war nicht bloſs theoretisch unter Berücksichtigung der Massenwirkungen anzunehmen, sondern auch faktisch durch Versuche erwiesen, nachdem Setschnow gezeigt, daſs bei der Absorption von Kohlensäure durch eine Lösung von Natriumacetat freie Essigsäure auftrete, und nachdem Binz gelehrt, daſs das salicylsaure Natron im Organismus durch Kohlensäure des Blutes und der Gewebe zerlegt werde, wodurch die Salicylsäure zur Wirkung gelange. Von weiter gehendem Interesse, sowohl chemischem wie physiologischem, war nun die Frage, ob auſser den organischen Säuren auch unorganische durch Kohlensäure verdrängt werden können, und diese Frage suchte Vf. an Lösungen von Chloriden zu entscheiden, weil er hoffen durfte, in dieser Weise Aufschluſs zu bekommen über das Verhalten der Chloride in den CO_2reichen Flüssigkeiten des Organismus.

Eine hierauf bezügliche Angabe von Hugo Müller lag bereits seit längerer Zeit vor, nämlich, daſs Chlornatrium und Chlorblei durch Kohlensäure gespalten würden, ferner die daran geknüpfte Ansicht, daſs schon bei der Lösung eines Salzes in Wasser eine Art von Zerlegung stattfinde. Es wollte nun Vf. diese vereinzelte Angabe durch eine ausgedehntere Versuchsreihe, welche die Gruppe der Chloralkalien und der Chloride der alkalischen Erden umfaſst, prüfen. Bei den betreffenden Experimenten richtete er besonders sein Augenmerk auf die Beschaffung absolut sicherer Reagenzien; sowohl die Chloride wie die Kohlensäure stellte er sich in möglichster Reinheit dar, und zur Erkennung minimaler Mengen freier Salzsäure benutzte er das von Maly vorgeschlagene Methylanilinviolett. Da dieses trotz seiner Empfindlichkeit gegen unorganische Säuren quantitative Bestimmungen nicht gestattet, wurden die Intensitätsunterschiede, die hinsichtlich der Zersetzung der einzelnen Chloride durch die Kohlensäure bestanden, am Spektrum der Flüssigkeiten nach der Breite der Absorptionsstreifen bestimmt.

Als Vorversuch wurde zunächst die Anilinlösung allein mit Kohlensäure gemischt, indem man diese in langsamem Strome hindurchziehen lieſs uud die Spektra miteinander verglich; aber weder die Farbe noch die Ausdehnung und Intensität des Absorptionsbandes hatte sich dabei verändert. Dann wurden die Versuche mit den Chloriden ausgeführt, und zwar mit Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorrubidium, Chlorkalium und Chlornatrium, und hierbei die nachstehend kurz angeführten Resultate gewonnen:

Was das Verhalten der Anilinlösung zu den einzelnen Chloriden, ohne Kohlensäurezusatz, betrifft, so können zwei Gruppen unterschieden werden; die eine, umfassend Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlorcalcium, lieſs die Methylviolettlösung (1 : 100 000) unverändert, und erst das Durchleiten der Kohlensäure rief eine Änderung im Farbenton der Lösung hervor. Die zweite Gruppe, bestehend aus Chlormagnesium und den Chloralkalien, erzeugte mit der Anilinlösung zwar keine, mit bloſsem Auge sichtbare Änderung, wohl aber war eine solche im Spektralapparat zu erkennen in Gestalt einer geringen Verschmälerung des Absorptionsmaximums.

Zur Erklärung dieser Erscheinung wird angenommen, daſs die Salze durch einfache Lösung im Wasser bereits eine Art von Zerlegung erfahren. Es scheinen nämlich die Atome der Chloride durch ihr Auflösen in Wasser eine Lockerung zu erfahren, die bei den Chloralkalien so tiefgreifend ist, daſs man dieselbe mit dem Methylviolett bereits nachweisen kann. Vf. stellt sich nun vor, daſs z. B. das NaCl im Wasser durch diese Lockerung in die Lage kommt, sich mit den Bestandteilen des Wassers zu NaHO und HCl zu zerlegen, die dann sich sofort wieder in NaCl und H_2O zurückverwandeln müssen; in dieser Weise würde in einer Lösung von Chlornatrium in Wasser eine beständige Bewegung der Atome existieren, deren Resultat die immerfort erneuerte Bildung und Rückbildung aller möglichen Verbindungen, ein labiler Zustand der Verbindungen, wäre. In dieser Weise wird es begreiflich, daſs der Absorptionsstreifen des Methylviolett, der beim Mischen mit $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ dieselbe Breite (20) zeigte wie in der unvermischten Anilinlösung, in den Mischungen der übrigen Chloride eine geringere Breite darbot. Wir finden nämlich in der Tabelle der Versuchsresultate für $MgCl_2$ 16, für RbCl 19, für LiCl 17, für KCl 19 und für NaCl 19.

Wird nun durch das Gemisch der Chloride und Anilinlösung Kohlensäure geleitet, so wird diese schon bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck auf das gelockerte Chloridmolekül einwirken und mit der Base ein Carbonat bilden können, während das Chlor sich zu Salzsäure verbindet und auf die Anilinlösung einwirkt. In der That haben die Versuche in allen Fällen eine Verschmälerung des Absorptionsstreifens der Anilinlösung ergeben, wenn in das Gemisch derselben mit der Chloridlösung Kohlensäure ge-

leitet wurde. Wir entnehmen der Tabelle die nachstehenden Werte: Der 20 Skalenteile breite Absorptionsstreifen der Normallösung wurde unter diesen Versuchsbedingungen bei $BaCl_2$ = 16, bei $SrCl_2$ = 14, bei $CaCl_2$ = 14, bei $MgCl_2$ = 13, bei RbCl = 13, bei LiCl = 12, bei KCl = 11 und bei NaCl = 9.

Aus diesen Versuchsergebnissen werden vom Vf. physiologische Konsequenzen gezogen und ausführlich erörtert, von denen einige hier angeführt sein mögen. Zunächst lehren die Zahlenergebnisse, dafs diejenigen Chlorverbindungen, die hinsichtlich ihres Vorkommens im Organismus das weitaus gröfste Interesse erregen, das Chlorkalium und Chlornatrium, am intensivsten durch Kohlensäure beeinflufst werden, und zwar das Chlornatrium von beiden wieder am meisten. Letzteres wurde bekanntlich ganz allgemein als Hauptquelle der freien Salzsäure des Magens betrachtet, ohne dafs es bisher möglich gewesen, sich die Art dieser Salzsäurebildung vorzustellen. Durch den hier gelieferten Nachweis, dafs Kohlensäure allein schon genügt, das Auftreten freier Salzsäure in einer Kochsalzlösung zu ermöglichen, und zwar unter gewöhnlichen Bedingungen, ist jedenfalls die Erklärung des Zustandekommens und Auftretens der freien Säure wesentlich vereinfacht. Nehmen wir im Magen noch eine vielleicht durch den Bau der Labdrüsen besonders begünstigte Diffusion der sich bildenden Salzsäure an, so verstehen wir das Auftreten der freien Säure, welche sonst überall sofort nach ihrer Bildung wieder gebunden wird.

Eine weitere Konsequenz knüpft sich an die Schicksale der durch Einwirkung der Kohlensäure auf die Chloridlösungen gebildeten Salzsäure. Ein Teil derselben wird sofort wieder gebunden, ein anderer Teil aber unterliegt dem oxydierenden Einflusse des Gewebes, er zerfällt zu Wasser und Chlor. Wir müssen nun weiter annehmen, dafs der Bestand des freigewordenen Chlors im Organismus nur von kurzer Dauer sein wird, entsprechend den starken Affinitäten, die diesem Elemente eigen sind. Das Chlor kann entweder direkt substituierend an die organischen Verbindungen herantreten, oder es geht in den alkalischen Flüssigkeiten der Gewebe Verbindungen mit Sauerstoff ein unter Bildung unterchloriger Säure, oder endlich, es spaltet das Wasser unter Auftreten von Salzsäure und freiem Sauerstoff.

Die beiden letztgenannten Möglichkeiten sind von besonderer Bedeutung wegen der dadurch gesetzten oxydierenden Momente; unterschlorige Säure giebt energisch Sauerstoff ab und freier Sauerstoff oxydiert eben so kräftig. Von der dann wieder disponibel werdenden Salzsäure kann ein Teil den hier angenommenen Prozefs der Spaltung in Chlor und Wasser mit den daran sich anknüpfenden Folgen durchmachen. Da im Organismus beständig Kochsalz vorhanden ist, so ist der ganze hier geschilderte Vorgang als ein perpetuierlicher denkbar. Nehmen wir ihn als existierend an, so haben wir eine Erklärung für den Wert der Chloride im tierischen und wahrscheinlich auch im pflanzlichen Haushalt, die geeignet erscheint, wenigstens einiges Licht in das noch herrschende Dunkel zu werfen. Es würden dann nämlich die Chloralkalien wesentliche Faktoren sein für die beständige Unterhaltung des Sauerstoffaustausches im Organismus, und zwar des Sauerstoffs in aktiver Form.

Nachdem Vf. aus einer Reihe von verschiedenen Beobachtern angestellter Experimente über die Wirkung der Chloride eine Stütze für diese Auffassung abgeleitet, resumiert er den Inhalt seiner Abhandlung schliefslich wie folgt:

1. Die Chloralkalien, sowie die Chlorerdalkalien, werden in wässeriger Lösung durch Kohlensäure schon bei niederer Temperatur und Atmosphärendruck zerlegt unter Bildung von Salzsäure und Alkali-, resp. Erdalkalicarbonat.

2. Diese Zerlegbarkeit ist eine bei den einzelnen Verbindungen verschiedene, sie steigt vom Chlorbarium zunehmend aufwärts zum Chlornatrium.

3. In diesem eigentümlichen Verhalten zwischen den gelösten Chlorverbindungen und der Kohlensäure haben wir eine einfache, wenn auch nicht die einzige Erklärung für die Bildung freier Salzsäure im Organismus.

4. Aus dem, was wir über das Verhalten der Jodalkalien gegenüber dem lebenden organischen Gewebe wissen, aus dem, was experimentelle Untersuchungen über das Verhalten der lebenden Materie unter dem Einflusse der Chloralkalien, zumal dem des Kochsalzes, eruiert haben, dürfen wir den Schlufs ziehen, dafs die Chloride, und auch hier wieder besonders das NaCl, in bestimmter Beziehung stehen zu dem Verhalten des Sauerstoffes innerhalb der Gewebe. Wir dürfen als einen Hauptgrund für das Vorkommen sowohl, wie für die Notwendigkeit des Vorhandenseins von Chloralkali im lebenden Körper die Eigenschaft desselben ansprechen, bei Gegenwart von lebendem Protoplasma Chlor abzuspalten, und so indirekt oxydierend zu wirken.

5. Daraus erklärt sich dann endlich das besondere Verhalten der Chloride, zumal aber des Chlornatriums, den Stoffumsatz zu fördern, das organische Leben anzuregen und als Heilmittel da wirken zu können, wo es in passenden Mengen und unter richtiger Anzeige zur Verwendung gelangt.

Vf. will aber in diesen Betrachtungen nicht die ganze Wirkung der Chloride erklärt haben, da bei diesen Salzen auch die Base eine sehr wesentliche Rolle spielt. (PFLÜG. Arch. **27**. 454; Naturf. **15**. 297—99. Aug.)

G. Le Bon, Über *zwei neue Antiseptica: das glycerinborsaure Calcium und Natrium.* Beide sind sehr leicht löslich, geruchlos und nicht giftig. Um das erstere darzustellen, erhitzt man unter beständigem Umrühren gleiche Teile borsaures Calcium und Glycerin, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer Glasplatte zu einer farblosen klaren Perle erstarrt. Man gießt dann die flüssige Masse auf eine Metallplatte und erhält nach dem Erkalten eine durchsichtige, glasartige, leicht zerbrechliche Masse. Die Stücke müssen noch heiſs in eine wohl zu verschlieſsende trockne Flasche gebracht werden. Die Natriumverbindung wird auf dieselbe Weise dargestellt, indem man statt des Calciumborates Borax anwendet, und zwar nimmt man auf 100 Tle. entwässerten Borax 150 Tle. Glycerin. Beide Körper besitzen analoge Eigenschaften; sie schmelzen ungefähr bei 150° und sind sehr hygroskopisch. An der Luft zerfließsen sie rasch, indem sie ihr gleiches Gewicht Wasser absorbieren; Wasser und Alkohol können ihr doppeltes Gewicht der Salze auflösen. Selbst in verdünntem Zustande wirken diese stark antiseptisch. Der Carbolsäure gegenüber verdienen diese Körper den Vorzug, insofern sie in allen Verhältnissen in Wasser löslich sind und durchaus keine gesundheitsschädliche Wirkung äuſsern. Man kann sie ohne Unbequemlichkeit bei sehr empfindlichen Organen des Körpers, z. B. beim Auge, anwenden. Zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln eignen sie sich vorzüglich. (C. r. **95**. 145—46. [17.*] Juli.)

C. Schneider, Über *offizinelle Benzoësäure.* Aus des Vf's. Versuchen geht unzweifelhaft hervor, daſs die von SCHLICKUM empfohlene Silberprobe zur Erkennung einer echten sublimierten Siam-Harz-Benzoësäure vollkommen ungeeignet ist. Sie kann der Permanganatprobe nicht zur Seite gestellt, am allerwenigsten aber letzterer vorgezogen werden. Die Permanganatprobe, im Verein mit einer genauen Berücksichtigung der physikalischen Verhältnisse (Aussehen und Geruch) der echten sublimierten Siam-Harz-Benzoesäure vermag die Identität dieses Präparates gegenüber den gegenwärtig im Handel angebotenen Benzoësäuresorten, resp. Falsifikaten, unzweifelhaft festzustellen. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 401—13.)

Ed. Schaer, *Notizen über das Oleum folior. Cinnamom. ceylan.* (Arch. Pharm. [3.] **20**. 492—98. Ende Juli. [Mai.] Zürich.)

8. Technische Chemie.

Ferd. Fischer, Über *Flammenschutzmittel.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der bis jetzt empfohlenen verschiedenen Mittel zum Unverbrennlichmachen von Holz, Kleidungsstücken, Dekorationen etc. (Pol. J. **245**. 36—40. Anf. Juli.)

Weldon's *Verfahren und Apparat zur Darstellung von Chlor.* Mit Abbildungen. (Pol. J. **245**. 24—28. Anf. Juli.)

G. Wagener, Über *Glassätze und die Anwendung natürlicher Silicate in der Glasfabrikation.* (Pol. J. **244**. 400—7; Anf. Juni. Tokio.)

Franz Kupelwieser, *Studien über den Martin-Proze/s.* Vortrag, gehalten in der Sektionsversammlung des berg- und hüttenmännischen Vereines Leoben am 7. Mai 1882. (Österr. Ztschr. **30**. 293—96 und 307—9.)

G. Witz und **F. Osmond,** *Gewinnung von Vanadinpräparaten aus den basischen Schlacken von Creusot.* Das Vanadin findet sich in vielen thonhaltigen Eisenerzen. Infolge seiner Analogie mit dem Phosphor folgt es diesem in allen Phasen der Eisendarstellung: beide finden sich in verschiedenen Schlacken konzentriert und namentlich in den basischen Schlacken des Thomas-Gilchrist-Prozesses. Unter den Stahlwerken in Frankreich, welche die neue Methode anwenden, liefern namentlich die von Creusot Schlacken, welche auſserordentlich reich an Vanadin sind. Eine Analyse derselben ergab:

Kieselsäure	16,50		
Thonerde (mit etwas Cr_2O_3)	3,80		
Kalk	46,30		
Magnesia	4,00		
Eisenoxydul	7,07	Eisen	5,50
Manganoxydul	5,30	Mangan	4,10
Schwefelsäure	0,63	Schwefel	0,25
Phosphorsäure	13,74	Phosphor	6,00
Vanadinsäure	1,92	Vanadin	1,08
	99,26		

Hiernach läfst sich schätzen, dafs allein die Bessemerwerke von Creusot jährlich gegen 60 000 kg Vanadin in den Schlacken liefern. Um letzteres, sei es als Ammoniummetavanadat, sei es in Form anderer neuer Vanadinprodukte zu gewinnen, schlägt Vf. folgende Methode ein:

1. *Auflösung der rohen Schlacken.* Die Schlacken werden gröblich zerkleinert und bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoffsäure in Berührung gelassen, bis diese zum gröfsten Teile gesättigt ist und die Lösung 36—37° B. zeigt. Man dekantiert, verdünnt mit Wasser bei 15° und läfst die Kieselsäure absetzen. Die Lösung, welche das Vanadin als Hypovanadinsäure enthält, kann unbeschadet ihres Gehaltes an fremden Salzen ohne weiteres in der Anilinschwarzdruckerei benutzt werden.

2. *Darstellung von Hypovanadinphosphat.* Die salzsaure Lösung der rohen Schlacken wird neutralisiert und mit Alkaliacetat versetzt; sie scheidet einen reichlichen blaugrauen Niederschlag ab, welcher den gröfsten Teil des Vanadins als Hypovanadinphosphat mit anderen, wenig löslichen Phosphaten enthält. Durch Wiederholung dieser Behandlung erhält man einen neuen Niederschlag, welcher bis 20 p. c. Vanadinmetall enthalten kann, wenn die Schlacke ursprünglich 1,5 p. c. enthielt. Die gewöhnlichen Schlacken, welche nicht soviel enthalten, werden zuvor in der folgenden, sehr einfachen Weise angereichert: Man setzt ihrer salzsauren Lösung einen Überschufs gepulverter Schlacke hinzu, wodurch die freie Säure neutralisiert und die Metalle, deren Phosphate am wenigstens löslich sind, besonders das Vanadyl, niedergeschlagen werden. Dieser leichte, kernige, blaugraue Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und wie oben mit Acetat versetzt etc.

3. *Fabrikation von Ammoniummetavanadat.* Die phosphorsäurehaltigen Niederschläge werden nach dem Trocknen einem oxydierenden Rösten unterworfen; das zuerst hellgraue Pulver wird bald ockergelb; man behandelt es mit ammoniakalischem Wasser, welches eine orangegelbe Lösung von Orthovanadat giebt; dieses erhitzt man bis zur Entfärbung, filtriert und fällt das Ammoniummetavanadat in gewöhnlicher Weise. Ein erster Versuch, angestellt mit 14 kg Schlacke, welche 1,5 p. c. Va enthielt, gab 250 g Metavanadat. (C. r. 95. 42—44. [3.*] Juli.)

A. Schertel, *Entkupfern des Werkbleies durch Saigerung auf den Freiberger Hütten.* Werkblei mit 0,4 bis 1 p. c. Kupfer giebt bei der Reinigung durch Saigern für den Pattinsonprozefs 2—5 p. c. des vorgelaufenen Bleies Saigerdörner, in denen 85—95 p. c. Kupfer ausgeschieden werden. Eine Durchschnittsprobe von einem gröfseren Posten Werkblei (a) und die beim Saigern desselben erfolgten 5,1 p. c. Saigerdörner (b) enthielten:

	a	b			a	b	
Silber	0,544	0,17	p. c.	Nickel und Kobalt	0,055	1,09	p. c.
Blei	—	62,40		Eisen	0,027	0,43	
Kupfer	0,940	17,97		Zink	0,022	0,07	
Wismut	0,066	—		Schwefel	0,200	4,00	
Arsen	0,449	2,32		Sauerstoff	—	1,87	
Antimon	0,820	0,98		Schlacke, Asche, Herd	—	8,66	
Zinn	0,210	0,04					

Danach sind in die Saigerdörner übergegangen fast aller Schwefel, 93 p. c. Kupfer, 96 p. c. Nickel und Kobalt, 25 p. c. Arsen und nur 5,8 p. c. Antimon und 1,54 p. c. Silber. Wismut blieb ganz, Zinn bis auf 0,9 p. c. im ausgesaigerten Blei. Beim Schmelzen der Dörner mit Borax erfolgte ein aus drei Schichten bestehender Regulus, aus Metallmasse (c), Speise (d) und Stein (e) mit folgenden Gehalten:

	c	d	e	
Silber	0,34	—	—	p. c.
Kupfer	1,79	37,60	47,70	
Blei	96,50	25,68	32,80	
Nickel	0,08	8,60	0,25	
Arsen	0,75	27,00	1,15	
Schwefel	—	—	17,72	

Die Frage nach den Vorgängen beim Werkbleisaigern — ob Stein und Speise im Werkblei bereits fertig gebildet, in feiner Verteilung vorhanden sind und sich dann in den Dörnern abscheiden, oder ob erst beim Ausschmelzen die einzelnen gelösten Elemente zu den bei der Temperatur des Saigerflammenofens nicht flüssigen Verbindungen zusammentreten — dürfte nach obigen Analysen zu gunsten der letzteren Ansicht ausfallen, da der aus den Dörnern erfolgte Stein völlig eisenfrei ist, während der beim Schachtofenprozefs fallende Stein immer einen gröfseren Eisengehalt hat. Bei der grofsen Verwandtschaft

von Arsen zum Nickel und Kobalt ist durch ersteres der Gehalt an letzterem mehr als 150 fach aus dem Werkblei konzentriert. Das Verhältnis von Kupfer und Blei in der Metallmasse beträgt 1 : 16, welches nicht etwa das der Kienstöcke beim alten Saigerprozesse, sondern das in dem von letzterem abgeschiedene Saigerblei ist. Danach beruht die Abscheidbarkeit des Kupfers aus dem Werkblei durch Saigern nicht auf der Bildung einer Bleikupferlegierung, sondern ist wesentlich bedingt durch den Schwefel- und Arsengehalt, welch ersterer eine Steinbildung, letzterer die Erzeugung von Speise herbeiführt, in welcher sich der Nickel- und Kobaltgehalt konzentriert. (B.-H.-Z. **41**. 293—94. 28. Juli.)

P. Laur, Über die *Reduktion gewisser Silbererze durch Wasserstoff auf nassem Wege.* Wenn Wasserstoff im status nascens innerhalb einer Flüssigkeit, welche Ag_2S, bez. AgCl, AgBr oder AgJ enthält, abgeschieden wird, so entsteht die entsprechende Hydrosäure und das Silber wird im metallischen Zustande abgeschieden. Dieses Verhalten benutzt der Vf. zur Darstellung des Silbers aus seinen Erzen. Das Mineral wird fein gepulvert und in einem eisernen Gefäſse mit Natronlauge (1 : 100) übergossen. Dann bereitet man aus 3 Tln. Zinn und 100 Tln. Quecksilber ein Amalgam, setzt dieses jener Flüssigkeit zu und erhitzt zum Sieden. Der sich entwickelnde Wasserstoff bewirkt die Zersetzung des Silbererzes, das Silber amalgamiert sich, der Schwefel geht in alkalisches Sulfostannat über, das Chlor, Brom, resp. Jod geben die entsprechenden Natriumverbindungen und es findet kein merklicher Verlust an Quecksilber statt. (C. r. **95**. 38—39. [3.*] Juli.)

T. Egleston, Über die *Fortschritte der Gold- und Silbergewinnung in den Vereinigten Staaten.* (B.-H.-Z. **41**. 278—80. 21. Juli.)

Rud. Weber, Über *Patinabildung.* (Pol. J. **245**. 86—91; 125—31; 176—83; 256 bis 264. Juli und August. Berlin.)

P. Geittel, Über die *Konservierung des Fleisches.* Vf. bespricht die verschiedenen Methoden, welche hierzu gebräuchlich sind: die Konservierung durch Kälte, durch Abschluſs von Luft, durch Wasserentziehung und durch Antiseptica. (Ztschr. f. öffentl. Gesundheitspflege; Pharm. Centralh. **23**. 347—49 und 358—60.)

J. J. Dobbie und **J. Hutcheson,** Über ein *neues Bleichverfahren.* Nach einem Überblicke über die Geschichte des Bleichverfahrens machen die Vff. Angaben über Versuche zur Darstellung von Chlor durch Elektrolyse von verdünnter Salzsäure. Die günstigsten Resultate wurden mit schwachen elektrischen Strömen erhalten. Die zu bleichenden Stoffe (türkischrot gefärbt) wurden in Seewasser zwischen Kohlenrollen hindurch gezogen, von denen die obere Reihe mit dem einen, die untere mit dem anderen Pole der Batterie in Verbindung stand. Hierdurch wird Hypochlorit gebildet und durch nachträgliches Eintauchen des Zeuges in Säure wird dasselbe gebleicht. Bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure an Stelle von Salzsäure trat ebenfalls Bleichung ein. (Chem. N. **45**. 275. 23. [15.] Juni. London, Chem. Soc.)

F. Goppelsröder, *Neue Anwendung der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei.* Vf. macht Mitteilungen über die Anwendung des galvanischen Stromes: 1. Zur gleichzeitigen Bildung und Fixation von Farbstoffen auf verschiedenen Fasern; 2. zur Zerstörung der auf den Zeugen fixierten Farbstoffe und Hervorrufung von weiſsen oder farbigen Zeichnungen auf Unifond; 3. zur Verhinderung der Oxydation der Farben während ihres Aufdruckens, und 4. zur Herstellung der unter dem Namen Küpen bekannten reduzierten oder hydrogenierten Farbstoffe, Indigfarbstoffe, Anilinfarbstoffe etc. (Pol. Journ. **245**. 225—29. 2. Aug. [10. Juli.] Mühlhausen i. E.)

Kleine Mitteilungen.

Der Gehalt des Cigarrenrauches an Nikotin unter gleichzeitiger Berücksichtigung der giftig wirkenden Verbrennungsprodukte des Tabaks, von Rich. Kissling. (Schluſs aus voriger Nummer.) — Eine Vergleichung der Resultate der beiden letzten Versuche mit denen der beiden ersten führt zu dem Schlusse, daſs bei an Nikotin armen Cigarren relativ mehr Nikotin in den Rauch übergeht als bei an Nikotin reichen; doch möchte Vf. bei der Unsicherheit, welche den Zahlen der Versuche 3 und 4 anhaftet, auf einen derartigen Schluſs nicht eben viel Gewicht legen. Übrigens hat auch dieses Ergebnis nichts Befremdendes, wenn man bedenkt, daſs durch den Rauchprozeſs in einer an Nikotin armen Cigarre ungefähr ebensoviel Nikotin verdampft und also mit dem Luftstrom fortgeführt werden muſs wie in einer an Nikotin reichen, da die Indensität der Verbrennung in beiden Fällen die annähernd gleiche ist.

Die Ergebnisse seiner Untersuchungen faſst Vf. schlieſslich in folgenden Sätzen zusammen. Als stark giftig wirkende Bestandteile des Tabakrauches sind zu bezeichnen: Kohlenoxyd, Schwefel-

Tabelle I.	Versuch 1				Versuch 2			
Angewendeter Tabak g	406,675				341,60			
Nikotingehalt p. c.	3,75				3,75			
Gesamtnikotin g	15,250				12,810			
	350,42				216,60			
	13,141				8,123			
	Stickstoffbasen	Siedepunkt	Doppelsalz	p. c.	Stickstoffbasen	Siedepunkt	Doppelsalz	p. c.
Aus dem Rauche gewonnene Stickstoffbasen	(0,8863)	über 200°	3,1429	34,21				
	(0,3206)	Rückstand 238 bis 242	1,1370	35,07	(0,6627)	Rückstand	2,3500	34,28
	4,0498		(14,3610)	34,27	1,0680	240 bis 242	(3,7872)	34,05
	(0,9424)	über 200	3,3420	34,75				
					(0,7961)	über 230	2,8230)	33,74
	(0,4377)	über 200	1,5520	33,92				
	(0,2704)	—	0,9590	34,03				
Summe	6,9072				2,5268			
Nicht verrauchter Tabak (Spitzen und Enden)	56,255				125,00			
Aus den Spitzen und Enden gewonnene Stickstoffbasen	(0,0397)	—238	0,1401	33,26				
	(0,2023)	Rückstand 238 bis 242	0,7149	33,04	(5,6400)	—	20,000	34,33
	2,8318							
Summe	3,0738				5,6400			

Tabelle II.	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3		Versuch 4		Versuch 5	
	g	p. c.	g	p. c.	g	p. c.	g	p. c.	g	p. c.
Angewendeter Tabak .	406,675		341,60		798,00		513,00			
Nikotingehalt		3,75		3,75		0,30		0,19		2,24
Gesamtnikotin	15,250		12,810		2,394		0,975			
Verrauchter Tabak	350,42		216,60		700,00		441,00			
Verrauchtes Nikotin	13,141		8,123		2,100		0,838			
Aus dem Rauche gewonnenes Nikotin .	6,836		2,261		1,769		0,588			
Desgl. berechnet auf verrauchtes Nikotin .		52,02		27,83		84,23		70,16		
Desgl. berechnet auf Gesamtnikotin . . .		44,83		17,65		73,89		60,32		
Nicht verraucht. Tabak	56,255		125,00		98,00		72,00		250,00	
Desgl. berechnet auf den Gesamttabak . . .		13,83		36,59		12,28		14,03		
Aus dem nicht verr. Tabak gewonnenes Nikotin	2,832		5,640						6,278	
Desgl. berechn. auf den nicht verraucht. Tabak		5,03		4,51						2,51
Desgl. berechn. auf das Gesamtnikotin . . .		18,57		44,03						
Zerstörtes Nikotin . .	5,582		4,909							
Desgl. berechn. auf das Gesamtnikotin . . .		36,60		38,32						

Versuch 3				Versuch 4				Versuch 5			
798,00 0,30 2,394				513,00 0,19 0,975				2,24			
700,0 2,100				441,0 0,838							
Stickstoffbasen	Siedepunkt	Doppelsalz	p. c.	Stickstoffbasen	Siedepunkt	Doppelsalz	p. c.	Stickst.-basen	Siedepunkt	Doppelsalz	p. c.
(0,4309)	220 bis 230	1,5281	34,73	(0,3532)	130 bis 240°	1,2524	34,13				
0,1482	Rückstand	(0,5257)	33,80	(0,2861)	240 bis 245°	1,0146	34,34				
1,0965	230 bis 245	(3,8883)	35,51								
(0,3525)	über 230	1,2500	35,12	(0,0192)	über 230°	0,0680	34,30				
(0,0602)	—	0,2133	34,82	(0,0087)	—	0,0307	32,57				
2,0883				0,6672							
98,00				72,00				250,000			
								5,8390	240—242°	(20,706)	34,20
								(0,5481)	Rückstand	1,9435	33,70
								6,3874			

wasserstoff, Cyanwasserstoff, die Pikolinbasen und das Nikotin. Der Gehalt des Rauches an den drei zuerst genannten Stoffen ist aber einerseits zu gering, andererseits sind dieselben von zu grofser Flüchtigkeit, um bei der Beurteilung der Wirkung des Tabakgenusses auf den Organismus Berücksichtigung zu verdienen. Auch die Pikolinbasen sind in relativ geringer Menge im Tabakrauche enthalten, so dafs die Giftigkeit desselben so gut wie ausschliefslich seinem grofsen Nikotingehalte zuzuschreiben ist. Der Nikotingehalt des Tabakrauches wird im wesentlichen nur von demjenigen des ihn erzeugenden Tabakes bedingt; doch hängt die relative Nikotinmenge, welche aus einer Cigarre in den Rauch übergeht, hauptsächlich von der Gröfse des nicht verrauchten Cigarrenendes ab, da der Nikotingehalt des nicht verrauchten Teiles einer Cigarre zu der Gröfse desselben in umgekehrtem Verhältnisse steht. Der durch den Verbrennungsprozefs zerstörte Teil des in einer Cigarre enthaltenen Nikotins ist relativ gering. (Pol. J. **244.** 64—71. Anf. April und 234—46. Anf. Mai.)

Cementfabrikate, Cement- und Kalkverputze etc. gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähig zu machen, von C. PUSCHER. Unter den vielen Versuchen, welche Vf. in dieser Beziehung mit den verschiedensten Stoffen anstellte, hat sich nur eine kalte Lösung von 1 Tl. Eisenvitriol in 3 Tln. Wasser als aufserordentlich wirksam gezeigt. Die Cementfabrikate werden darin 24 Stunden hindurch gelegt und hierauf dieselben, nun grünlichschwarz durch entstandenes Eisenoxyduloxydhydrat gefärbt, an der Luft getrocknet. Die aufgenommene Eisenvitriollösung hat sich in der Cementmasse zersetzt; Wasser und Sauerstoff, aus der Luft entnommen, werden dabei chemisch gebunden. Die entstandene Eisenoxydhydratverbindung macht nicht nur die Cemente dichter und härter, sondern, da dieselbe nicht von Witterungseinflüssen alteriert wird, auch widerstandsfähig gegen dieselben. An Gewicht nimmt dabei die Cementmasse ohne Formveränderung um 10 p. c. zu. Da aber die Eisenoxydverbindung viel leichter als die Cementmasse ist, so reicht sie hin, um den gröfsten Teil der Poren, die im Cemente so massenhaft vorhanden sind, auszufüllen.

Cementverputze sichert man gegen Witterungseinflüsse durch wiederholte Anstriche mit erwähnter Eisenvitriollösung. Zeigt sich beim vierten Anstrich keine dunkle, grünlichschwarze

Färbung des Cementverputzes mehr, so ist das ein Zeichen, dafs die Oberfläche mit der Eisenverbindung gesättigt ist. Nach dem Trocknen hat sich der Cementbewurf mit einer ockerfarbigen, nicht mehr mit Wasser abwaschbaren Schicht überzogen, auf welcher sich Wasserfarben haltbar zeigen.

Sollen solche präparierte Cementverputze dauerhaft mit Ölfarben, die bekanntlich auf blofsem Cement sich abblättern, angestrichen werden, so genügen zwei Anstriche von 5 p. c. Seifenwasser, um dieselben wasserdicht und nach dem Trocknen und Reiben mit einem Tuch oder einer Bürste glänzend, wie Ölanstrich zu machen, so dafs damit ein Ölanstrich erspart werden kann. Um aber mit Eisenvitriol präparierte Cementfabrikate gegen jedes Agens, seien es Säuren oder Alkalien oder Witterungseinflüsse, zu schützen, genügt eine einige Zentimeter tiefe Schicht von einer erhitzten Mischung aus gleichen Teilen ordin. Paraffin und Paraffinöl oder Petroleum, die durch Einlegen der vorgewärmten Cementgegenstände in dieselbe in einigen Minuten erzielt wird.

Aber auch für Anstriche auf altem oder neuem Kalkbewurf verdient die billige, das Pfund nur $1^1/_4$ Pfg. kostende Eisenvitriollösung verwendet zu werden, da dieselbe ebenso abwaschbare und wasserdichte Überzüge erzeugt, wie beim Cementverputz. Alte Kalkbewürfe müssen vorher von ihrer lockeren Farbe durch Abwaschen gereinigt werden. Auch für Krankenzimmer ist dieser Eisenvitriolanstrich zu empfehlen, da die Wände durch Abwaschen mit Seifenwasser, wodurch der Anstrich immer wasserdichter wird, leicht gereinigt werden können. Eine hellere Ockerfarbe wird durch Zusatz von 10 p. c. schwefelsaurer Thonerde (konz. Alaun), in 3 Tln. Wasser gelöst, erreicht. Grünlichweifse Anstriche erzielt man mit Anstrichen von Chromalaunlösung und nachherigen Seifenwasseranstrichen von weifser Kokosnufsseife; jedoch so solid, wie die mit Vitriollösung, sind sie nicht.

Noch sei erwähnt, dafs es nicht rätlich ist, die Cementmischung mit Sand gleich mit Eisenvitriollösung zu machen, da solcher Cement nach dem Trocknen Sprünge bekommt. Der zu des Vf's. Versuchen verwendete Cement stammt aus der Fabrik von E. Knaps in Brieskastel; Vf. zweifelt nicht daran, dafs auch mit anderen Cementen dieselben günstigen Resultate erzielt werden. (Ind.-Bl. **19**. 185.)

Härten des Stahles durch Druck, nach L. Clémandot. Mit dem Ausdrucke „trempe par compression“ bezeichnet Vf. ein neues Behandlungsverfahren der Metalle, insbesondere des Stahles, welches darin besteht, dafs man das Metall bis zur Kirschrotglut erwärmt, in diesem Zustande einem starken Drucke aussetzt und bis zu seinem vollständigen Erkalten unter diesem Drucke läfst. Dadurch erlangt das Metall vor allen Dingen eine aufserordentliche Härte, eine derartige molekulare Zusammenziehung und Feinheit des Kornes, dafs es durch Politur das Ansehen des polierten Nickels erhält. Ferner erlangt der geprefste Stahl, ebenso wie der auf gewöhnliche Weise gehärtete die Fähigkeit, permanenten Magnetismus anzunehmen. Die unter den genannten Bedingungen bewerkstelligte Pressung des Stahles ist nach dem Vf. ein der Härtung vollkommen ähnlicher Vorgang. Das Kaltschmieden ändert wohl auch den Molekularzustand des Metalles, aber die Wirkung des mit Hilfe der hydraulischen Presse erzielten Druckes ist, wie Proben zeigen, weitaus kräftiger. Als einen besonderen Vorteil seiner Methode bezeichnet Vf. u. a. auch den Umstand, dafs die Stärke der Kompression innerhalb gewisser im voraus festgesetzter Grenzen, nach Graden gemessen werden kann, wodurch für die Stufe des Härtungsprozesses ein Anhaltspunkt gegeben ist. (C. r. **94**. 703; Pol. J. **245**. 218—19. 2. August.)

Ammoniakeisenpepton, von Jaillet und Quillart. Die Vff. geben folgende Vorschrift zur Bereitung einer Lösung dieses Präparates für subkutane Injektionen. Man bereitet zunächst folgende zwei Lösungen: 1,75 g trockenes Pepton in 50 g destilliertes Wasser und 2,5 g Ammoniumchlorid in 50 g destilliertes Wasser. Alsdann werden in die Peptonlösung 12 g einer offizinellen Lösung von völlig neutralem Eisenperchlorid gegossen, wodurch sich ein Koagulum bildet, welches man durch Hinzufügen der Ammoniumchloridlösung wieder auflöst und hierauf 75 g neutrales Glycerin und eine hinreichende Menge destillierten Wassers zusetzt, um 200 ccm Mischung zu erlangen, welche man durch einige Tropfen Ammoniak schwach alkalisch macht und filtriert.

Vorstehende, im Bull. de la société d'émulation veröffentlichte Vorschrift zur Bereitung einer für subkutane Zwecke geeigneten Lösung von Ammoniakeisenpepton wurde von den Vff. neuerdings geändert und dies im Bull. de thérap. in folgender Weise mitgeteilt: 5 g trockenes Pepton werden in 50 ccm Kirchlorbeerwasser gelöst und 50 g neutrales Glycerin zugefügt. Andererseits verdünnt man 6 g offizinelle Eisenperchloridlösung mit 25 ccm Kirschlorbeerwasser und mischt das Ganze. Sodann wird Ammoniak tropfenweise zugesetzt, bis sich ein flockiger Niederschlag bildet, der sich durch weiteres Hinzufügen von Ammoniak wieder löst. Hierbei ist ein Überschufs von Ammoniak sorgfältig zu vermeiden. Zuletzt wird die Mischung mit Kirschlorbeerwasser auf 300 ccm ergänzt und enthält alsdann dieselbe in 1 ccm = 2,5 mg metallisches Eisen.

Das so bereitete Eisenpeptonat besitzt nicht mehr den tintenartigen, zusammenziehenden Geschmack des Eisenperchlorids, auch verursacht die Lösung keine Schmerzen unter der Haut

und keine Entzündungserscheinungen, besonders wenn man dafür sorgt, dafs die Einspritzungen eine Temperatur von 37—38° besitzen. Diese Lösung von Ammoniakeisenpepton giebt mit den gewöhnlichen Reagenzien keine Reaktionen auf Eisen. (L'Union pharm. **23.** 1; Arch. Pharm. [3] **20.** 474—75.)

Über Quecksilbersalicylat, von LEJOUX und GRANDVAL. Die Vff. geben eine Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der folgenden vier Verbindungen des Quecksilbers mit Salicylsäure:

1. das neutrale Mercurisalicylat, $C_6H_4(CO_2)OHg$;
2. das normale Mercurisalicylat, $[C_6H_4(CO_2)OH]_2Hg$;
3. das normale Mercurosalicylat, $[C_6H_4(CO_2)OH]_2Hg_2$;
4. das neutrale Mercurosalicylat, $C_6H_4(CO_2)OHg_2$.

(Journ. Pharm. Chim. [5.] **5.** 39.)

Über das Papayotinum, von E. GEISSLER. Der Vf. hat zwei aus sehr renommierten Fabriken herstammende Sorten Papayotin auf die Verdauungsfähigkeit geprüft und gefunden, dafs dieselben die Wirkung des Pepsins noch lange nicht erreichen. Es ist üblich geworden, den Wert des Pepsins dahin zu normieren, dafs 0,1 g desselben in 150 g Wasser und 2,6 g Salzsäure gelöst 10 g gekochtes und in linsengrofse Stücke geschnittenes Eiweifs innerhalb vier bis sechs Stunden bei 40° C. zu einer schwach opalisierenden Flüssigkeit lösen mufs. Pepsin soll also mindestens das Hundertfache seines Gewichts von gekochtem Eiweifs lösen. Papayotin bleibt weiter hinter dieser Forderung zurück; unter den günstigsten Verhältnissen geprüft (in einer weniger verdünnten Flüssigkeit, bei länger andauernder Digestion etc.), vermochte das Papayotin nicht mehr als das $28^1/_2$ fache an Eiweifs zu lösen, in gewöhnlicher Weise behandelt, löste es nicht mehr als das 13—16 fache. Papayotin ist zur Zeit nur eine Merkwürdigkeit, praktischen Wert für die Medizin hat es noch nicht und wird es, seiner unsicheren Darstellungsweise wegen, wohl auch kaum erhalten. (Pharm. C.-H. **23.** 179—189.)

Über Bauxit und seine industrielle Verwendung, von A. JWAN. Der Bauxit in der Wochein bildet in der Regel lang anhaltende Lagerstätten von stark wechselnder Mächtigkeit, deren Streichen und Verflächen sich häufig ändert. Er scheint in denselben Thonlagern aufzutreten, welche die Bohnerze einschliefsen. Es herrscht die Ansicht, dafs der französische Bauxit viel reiner und gleichmäfsiger sei, als der österreichische, was aber nicht der Fall ist. Der bei Beaux im südlichen Frankreich in nahezu unerschöpflichen Lagern gefundene Bauxit variiert in seiner Zusammensetzung ebenso, wie der österreichische, und nur die in Österreich nicht vorgenommene sorgtältige Sortierung, welche mit systemmäfsigem Aufschlufs- und Abbauarbeiten Hand in Hand geht, macht das französische Produkt zu einem so gesuchten und wertvollen Materiale. Letzteres enthält im rohen Zustande 43—64,5 Thonerde, 1,50—40 Eisenoxyd, 0—0,45 kohlensauren Kalk, 4—38 Kiesel- und Titansäure und 11 bis 16 Wasser.

Die praktisch nützliche Beschaffenheit des Bauxits besteht in seinem hohen Gehalte an Thonerde im Verhältnisse zur Kieselsäure, welcher ihm beim Glühen einen aufserordentlichen Grad von Härte (daher geglüht als künstlicher Schmirgel zu verwenden) und Feuerbeständigkeit verleiht. Solcher künstlicher Schmirgel unterscheidet sich von dem natürlichen nur durch den grösseren Eisengehalt des letzteren, welcher sich, im Gegensatze zum künstlichen, durch Säure nicht ausziehen läfst.

Es empfiehlt sich, den natürlichen Bauxit dadurch zu verbessern, dafs man denselben 3 bis 6 Monate lang auswittern läfst und dann durch Behandlung mit warmer Salzsäure den Eisengehalt möglichst auszieht. Derselbe bindet als feines Pulver nicht leicht und schwindet beim Glühen beträchtlich, weshalb man demselben wegen ersterer Eigenschaft Bindemittel, wegen letzterer ausgeglühtes Bauxitpulver (künstlichen Schmirgel) zusetzen mufs.

Als Bindemittel eignen sich feuerfeste Thone (selbst 35—50 p. c.) zur Erzeugung höchst feuerfester Materialien, gewöhnliche oder nicht feuerfeste Thone zur Erzeugung künstlicher Schleif- oder Mahlsteine; alkalische, erdige und metallische Silicate, wie Glas, Schlacke etc.; Borsäure und Borax, meist zu kostspielig und nur für kleinere Laboratoriumsgegenstände; Chlorcalcium (2—6 p. c.) trägt zur Entfernung des Eisens als flüchtiges Chloreisen bei und Kalk wirkt als Bindemittel; Chlormagnesium, Chlorkalium und Chlornatrium sind weniger wirksam, indem ersteres sich bei niederer Temperatur zersetzt und letztere flüchtig sind und weniger gut binden; Chlorbarium ist meist zu teuer; ungelöschter und gelöschter Kalk sind vorteilhaft und billig, von Mergel besonders die leicht verwitternden Sorten; Dolomite und Magnesite geben höchst feuerbeständige Produkte, feste und harte; Gips, phosphorsaurer Kalk, schwefelsaurer und kohlensaurer Baryt sind anwendbar, aber weniger vorteilhaft als die vorhergehenden Mittel.

Der Bauxit eignet sich bei passender Vorbereitung zur Herstellung von künstlichem Schmirgel, Wetz-, Schleif- und Poliersteinen, Mahl- und Quetschsteinen, Mühlsteinen, Pflaster-, Decken- und

Einfassungssteinen, feuerfesten Ziegeln, Ofenteilen, Schmelztiegeln, Retorten, Bessemerkonverterfutter; ferner zur Verwendung in der chemischen Industrie zur Fabrikation von Soda, kohlensaurem Kali, Natronaluminat, Aluminium, Thonerdesalzen, als Zusatz beim Rösten von Zinkblende, wobei Bauxit unter Zerlegung des Zinksulfates Thonerdezinkoxyd giebt u. a. Die bekanntesten Vorkommnisse von Bauxit sind: Dreistätten bei Wöllersdorf in Niederösterreich mit ca. 40 p. c. Thonerde; Praſsberg bei St. Peter im oberen Sannthale unweit Cilli in Untersteiermark mit 54—60 p. c. Thonerde, ein sehr ausgedehntes und mächtiges Vorkommen; Feistritz in der Wochein in Krain mit 60—72 p. c. Thonerde, ein reiches, lang anhaltendes Lager bildend. (Österr. Ztschr.; B.-H.-Z. **41.** 270. 14. Juli.)

Sinidor. Dies ist ein Magnesiapräparat, das man durch Erhitzen von neutralem Magnesiumacetat mit Magnesiumoxyd bis zur vollständigen Hydratbildung und bis dasselbe in eine schleimartige Masse umgewandelt ist, darstellt. Es besteht aus basischem Magnesiumacetat mit überschüssigem Magnesiumhydrat, von welchem es für manche Verwendung durch Filtration getrennt wird. Man erhält dasselbe weniger rein durch Zusatz von Ätzalkalien zu einer Lösung von neutralem Magnesiumacetat. Das Präparat dient zur Beseitigung übler Gerüche und zur Desinfektion und Konservierung organischer Substanzen. (Chem.-Ztg. **6.** 564.)

Mittel zur Verhütung von Kesselsteinbildung, von Baudet. (D. Pat.). Das gewöhnlich zur Speisung der Dampfkessel verwendete Wasser enthält fast stets kohlensauren, phosphorsauren und schwefelsauren Kalk in oft bedeutender Menge. Bei länger anhaltendem Sieden scheidet sich der kohlensaure und phosphorsaure Kalk aus. Der schwefelsaure Kalk krystallisiert aus, soweit er mehr als den 460. Teil des vorhandenen Wassers ausmacht, und bildet mit dem kohlensauren und phosphorsauren Kalk eine Inkrustationsmasse, die die Kesselwandungen in harten dicken Lagen bedeckt. Der Patentinhaber setzt dem Wasser nun ein Gemisch von 15 Tln. unterschwefligs. Natron, 10 Tln. Regenwasser und 10 Tln. Glycerin zu und wirkt hierdurch auf das Kesselwasser folgendermaſsen ein: Das unterschwefligs. Natron des Gemisches giebt dem schwefels. Kalk ein günstigeres Löslichkeitsverhältnis, so daſs beträchtlich groſse Mengen des letzteren in demselben Wasserquantum des Kessels gelöst verbleiben. Infolge dessen bleibt der ausgeschiedene kohlens. und phosphors. Kalk in der Form eines zarten Pulvers, und die übrigen inkrustierenden Salze bilden mit dem Glycerin eine gelatineartige Masse, die zwar die Kesselwände ganz dünn bedeckt, aber sehr leicht und ohne Hinterlassung der geringsten Spuren entfernt werden kann. Da der Siedep. des Gemisches bei 280° liegt, so ist das Verhalten des Kesselwassers während der Dampferzeugung ein sehr ruhiges. (Scheibl. Neue Ztschr. für R.-Z.-I. **8.** 276.)

Inhalt: Baudet, Mittel gegen Kesselsteinbildung 576. — Béchamp, A., Zersetzende Wirkung org. Substanzen auf Wasserstoffsuperoxyd 563; Mikrozymen als Ursache der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes 563; Einwirk. von Wasserstoffsuperoxyd auf den roten Blutfarbstoff und auf Hämatosin 565. — Chapoteaut, P., Über Magensaft 566; Dasselbe 566. — Clémandot, L., Härten des Stahles durch Druck 574. — Dobbie, J. J., und J. Hutcheson, Neues Bleichverfahren 571. — Egleston, T., Gold- und Silbergewinnung in den Vereinigten Staaten 571. — Emich, F., Verhalt. der Rindsgalle zur Hüfner'schen Reaktion 566. — Fischer, F., Flammenschutzmittel 569. — Geissler, E., Papayotinum 575. — Geittel, P., Konservierung des Fleisches 571. — Goppelsröder, F., Neue Anwend. der Elektrolyse in der Färberei u. Druckerei 571. — Henninger, A., Glykol im Weine 562. — Iwan, A., Bauxit 575. — Jaillet u. Quillart, Ammoniakeisenpepton 574. — Johanson, E., Weidengallen 565. — Kissling, R., Nikotin im Cigarrenrauche und Tabak 571. — Kolbe, C., Bromadditionsprod. der Crotonsäuren und der Methakrylsäure 563. — Kupelwieser, F., Martinprozeſs 569. — Laur, P., Reduktion gewisser Silbererze durch Wasserstoff 571. — Le Bon, G., Zwei neue Antiseptica 569. — Lejoux und Grandval, Quecksilbersalicylat 575. — Mori, A., Die ersten Produkte der Pflanzenassimilation 565. — Puscher, C., Cementfabrikate etc. gegen Witterungseinflüsse zu schützen 573. — Raoult, F. M., Gesetz der Erstarrung der Benzollösungen neutraler Substanzen 561. — Russell und Lapraik, Spektroskopische Untersuch. des Chlorophylls 564. — Schaer, E., Oleum folior. Cinnamom. ceylan. 569. — Schertel, A., Entkupfern des Werkbleies 570. — Schmidt-Mühlheim, Fadenziehende Milch 566. — Schneider, C., Offizinelle Benzoesäure 569. — Schulz, H., Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure 567. — Sinidor 576. — Vries, H. de, Funktion der harzartigen Stoffe in den Pflanzen 565. — Wagener, G., Glassätze und die Anwend. natürl. Silicate in der Glasfabrikation 569. — Weber, R., Patinabildung 571. — Weldon's Verfahren und Apparat zur Darst. von Chlor 569. — Witz, G., und F. Osmond, Gewinnung von Vanadinpräparaten aus den basischen Schlacken von Creusot 569.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 37. **Chemisches Central-Blatt.** 13. Septbr. 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Tommasi, Über die *chemische Arbeit der galvanischen Säule.* (Forts. von S. 433.) *Chromsäureelement.* Dasselbe besteht aus einem Glasgefäſse mit amalgamiertem Zink und verdünnter Schwefelsäure und einer porösen Thonzelle, welche 25 g Chromsäure, 50 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure enthält. Dieses Element entwickelt nach Favre 117,3 cal, davon sind aber nur 62,5 cal auf den Strom übertragbar. Es folgt hieraus, daſs ein einziges Paar Wasser, mit Schwefelsäure angesäuert, nicht zersetzen kann. In der That tritt keine Zersetzung ein, wenn die positive Elektrode des Elementes aus Platin ist; besteht sie aber aus Kohle oder Platinschwamm, so findet Elektrolyse statt. Da die chemische Reaktion im Innern des Paares unter allen Umständen dieselbe ist, so hat Vf. mittels der Elektrolyse die Zahl der Kalorien, welche in den Strom überführbar sind, zu bestimmen versucht, je nachdem die positive Elektrode aus Platin, Kohle oder Platinschwamm ist.

Chromsäureelement mit Platinelektrode. Wie erwähnt, wird durch dieses Element Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, nicht zersetzt, sobald die Elektroden des Voltameters aus Platin bestehen (C = 69)*, wohl aber, wenn diese Elektrode aus Silber besteht (C = 49). Ein Chromsäureelement und ein Regnault'sches (Zink und Kadmium, jedes in sein eignes Sulfat tauchend; elektromotorische Kraft gleich 16,6 cal), zersetzen das Wasser, auch wenn die Elektroden des Voltameters aus Platin bestehen. Ein Chromsäureelement zersetzt Wasser, welches in zwei Voltametern enthalten ist, wenn die beiden positiven Elektroden derselben aus Silber, resp. aus Kupfer bestehen (C = 62). Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, daſs die elektromotorische Kraft dieses Elementes zwischen 62 und 69 cal liegen muſs. Nimmt man sie gleich 65 cal an, so hat man:

$$65\,\text{cal} < 69\,\text{cal}\ \text{E}\,{}^{-\text{Pt}}_{+\text{Pt}}{}^{**} \quad \ldots\ldots \quad \text{keine Zersetzung}$$

$$65\,\text{cal} > 49\,\text{cal}\ \text{E}\,{}^{-\text{Pt}}_{+\text{Ag}} \quad \ldots\ldots \quad \text{Zersetzung}$$

$$65\,\text{cal} + 16{,}6\,\text{cal}\ \text{E}^{***} > 69\,\text{cal}\ \text{E}\,{}^{-\text{Pt}}_{+\text{Pb}} \quad \text{Zersetzung}$$

$$65\,\text{cal} > 62\ \ \text{cal}\ \text{E}\,{}^{+\text{Ag}}_{-\text{Pt}} + \text{E}\,{}^{-\text{Pt}}_{+\text{Cu}} \quad . \quad \text{Zersetzung.}$$

Man sieht hieraus, daſs die von Favre gegebene Zahl 62,5 für die auf den Strom übertragbaren Kalorien der hier auf ganz verschiedenem Wege gefundenen sehr nahe kommt.

* Unter C sind hier die durch die Elektrolyse absorbierten Kalorien zu verstehen.

** E = Natur der Elektroden des Voltameters mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser.

*** Zinkkadmium-Element.

Chromsäureelement mit Kohleelektrode. Wenn das Wasser des Voltameters mit Schwefelsäure angesäuert ist, so findet Zersetzung statt, unter Anwendung folgender Systeme:

$$E\,{}^{-Pt}_{+Pt} = 69\,\text{cal und } E\,{}^{-Pt}_{+Pt} + E\,{}^{-Pt}_{+Cu} = 82.$$

Wird dieses Element mit einem Zinkplatinschwefelsäure-Elemente (C = 38,7) verbunden, so mufs, wenn seine elektromotorische Kraft wirklich 117,3 cal ist, Zersetzung des folgenden Systemes stattfinden:

$$E\,{}^{-Pt}_{+Pt} + E\,{}^{-Pt}_{+Pt} + E\,{}^{-Pt}_{+Cu} = 151\,\text{cal};$$

$$\text{denn } 117{,}3\,\text{cal} + 38{,}7\,\text{cal} > 151\,\text{cal}.$$

Allein es findet keine Zersetzung statt. Nehmen wir nun an, dafs die elektromotorische Kraft des Chromsäureelementes eine geringere, z. B. 85 cal ist, so darf ein solches Element, verbunden mit 1 Daniell (C = 49) und 1 Regnault (C = 16,6) das genannte System nicht zersetzen, denn: 85 cal + 49 cal + 16,6 cal = 150,6 cal < 151 cal.

Der Versuch zeigt in der That, dafs keine Zersetzung eintritt, aber ein Chromsäureelement und ein Regnault'sches müssen zersetzen und zersetzen auch in der That das folgende System:

$$E\,{}^{-Pt}_{+Cu} + E\,{}^{-Pt}_{+Pt} + E\,{}^{-Pt}_{+Cu} = 95\,\text{cal};$$

$$\text{denn } 85\,\text{cal} + 16{,}6\,\text{cal} > 95\,\text{cal}.$$

Diese Versuche zeigen, dafs die elektromotorische Kraft des Chromsäureelementes mit Kohleelektrode nicht unter 82 und nicht über 90 sein kann, und dafs man sie gleich 85 cal annehmen kann.

Kohlensäureelement mit Elektrode aus Platinschwamm. Die chemische Arbeit dieses Elementes ist nahezu der des vorigen gleich, folglich mufs auch seine elektromotorische Kraft gleich 85 cal sein. Man sieht hieraus, dafs der physikalische Zustand des Platins von wesentlichem Einflusse auf die elektromotorische Kraft des Elementes ist.

Als Gesamtresultat ergiebt sich:

1. Das Chromsäureelement, wie es Favre angewendet hat, d. h. mit einer positiven Elektrode aus Platin, leistet eine äufsere Arbeit, welche nur etwa gleich 65 cal ist.

2. Wird das Platin durch Kohle oder durch Platinschwamm ersetzt, so können 85 cal auf den Strom übertragen werden, also 20 cal mehr als im ersten Falle.

Vergleicht man die elektromotorischen Kräfte der Chromsäureelemente, welche auf physikalischem Wege bestimmt worden sind, so findet man je nach der Natur der positiven Elektrode die folgenden Werte:

Kohle = 1,574; Platin = 0,977; Kupfer = 0,961; Platinschwamm = ?.

Die Verminderung der elektromotorischen Kraft, welche eintritt, wenn man als positive Elektrode Kupfer anwendet, rührt daher, dafs dieses Metall durch das Chromsäuregemisch selbst bei geöffnetem Strome angegriffen wird, wodurch ein Gegenstrom entsteht. Für das Platinschwammelement ist die elektromotorische Kraft noch nicht bestimmt, es läfst sich aber nach dem Obigen voraussehen, dafs sie gröfser als die des Platinelementes und wahrscheinlich nahe so grofs als die des Kohleelementes sein wird. (C. r. **95**. 174—77. [24.*] Juli.)

W. H. Perkin, *Rotationsvermögen chemischer Substanzen unter dem Einflusse des Magnetismus.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 330—33; C.-Bl. 1882. 435.)

2. Allgemeine Chemie.

L. Troost, Über die *Zusammendrückbarkeit der Elemente und der daraus entstehenden Verbindungen.* Vf. suchte die Frage zu entscheiden, ob sich bei Elementen, deren Ausdehnungs- oder Zusammendrückungskoeffizient von dem der Luft sehr abweicht, diese Abnormität auch auf die Verbindungen derselben überträgt. Nach den Versuchen von V. Meyer, Crafts und Meier und denen des Vf's. nimmt die Dichte des Joddampfes bei Temperaturen über 700° beträchtlich ab, d. h. der Ausdehnungskoeffizient wird bei höherer Temperatur gröfser. Der Vf. hat ferner gezeigt, dafs der Zusammendrückungskoeffizient dieses Dampfes schon bei 440° mit dem Drucke abnimmt, was von Crafts und Meier bestätigt worden ist. Zur Lösung jener Frage wurden Verbindungen des Jods mit anderen Elementen gewählt, welche unter den Versuchsbedingungen keine Disso-

ciation erleiden. Eine grofse Zahl von Jodiden zersetzt sich über 700° und es ist demnach schwer, den Ausdehnungskoeffizient für diese Temperaturen zu bestimmen. Die Schwierigkeit ist geringer, wenn es sich um den Zusammendrückungskoeffizienten handelt, denn in diesem Falle kann man bei niedrigen Temperaturen arbeiten. Es eignet sich das Quecksilberjodid, welches sich bei 440° noch nicht dissociiert, zu derartigen Versuchen besonders. Durch vorläufige Versuche hat sich Vf. überzeugt, dafs der Zusammendrückungskoeffizient des Quecksilberdampfes bei 440° sehr nahe dem der Luft ist.

Durch Verbindung von Quecksilber mit Chlor, welches bei 440° ebenfalls den Kompressionskoeffizienten der Luft besitzt, erhält man Quecksilberchlorid, welches bei dieser Temperatur gleichfalls den Kompressionskoeffizienten der Luft haben mufs. Dies wurde durch zwei Versuche konstatiert.

Verbindet man dagegen Quecksilber mit Jod, dessen Zusammendrückungskoeffizient von dem der Luft abweicht und bestimmt die Dampfdichte der Verbindung unter sehr verschiedenen Drucken, so kann man, je nachdem der Versuch bei atmosphärischem Drucke und bei sehr niedrigem Drucke die gleichen oder verschiedene Resultate giebt, erfahren, ob die Eigenschaft des Joddampfes sich auch auf den Dampf der Verbindung überträgt. Drei Versuche, ausgeführt bei 753,10 mm, 84,12 mm und 46,3 mm ergaben die Dichten 15,89, 14,90 und 14,82, während die berechnete Dichte 15,712 ist. Die Verschiedenheit des Zusammendrückungskoeffizienten des Joddampfes überträgt sich demnach auch auf den Dampf des Quecksilberjodides. (C. r. **95**. 135—37. [17.*] Juli.)

L. Troost, Über das *Äquivalent der Phosphorjodide*. Im Verlauf der in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Versuche wurde der Vf. veranlafst, die physikalischen Konstanten mehrerer Jodide zu bestimmen; darunter namentlich diejenigen des Phosphors. Die leichte Zersetzbarkeit derselben gestattet nicht, sie für die Untersuchungen über die Zusammendrückbarkeit der Elemente und deren Verbindungen zu benutzen; aber die Bestimmung ihres Äquivalentes besitzt ein gewisses Interesse, und deshalb teilt Vf. im folgenden seine Beobachtungen mit.

Phosphordijodid. Das Äquivalent der Jodide kann im allgemeinen auf grund der Analogie derselben mit den entsprechenden Verbindungen des Broms und Chlors festgestellt werden. Aber es giebt einige, für welche diese Analogie nicht gilt, so namentlich für das Phosphordijodid. Die Analyse ergiebt nämlich für dasselbe die Formel PJ_2, oder ein Vielfaches derselben. Die Bestimmung der Dampfdichte bietet ihre besonderen Schwierigkeiten; denn wenn man den Körper bei gewöhnlichem Drucke in einem indifferenten Gase erwärmt, so zersetzt er sich schon bei der Temperatur, bei welcher die Dampfbildung beginnt unter Entwickelung von Joddämpfen und Abscheidung von rotem Phosphor. Die Menge des abgeschiedenen Phosphors hängt für eine bestimmte Menge Jodid zugleich von der Temperatur, bei welcher die Verdampfung vorgenommen wird, und von der Zeit der Erwärmung ab. Zuletzt wird die Zersetzung vollständig.

Bessere Resultate erhält man, wenn man den Versuch bei niedrigem Drucke in einer Stickstoffatmosphäre ausführt. Bei 200° tritt unter diesen Bedingungen keine Zersetzung ein, aber die Verdampfung geht sehr langsam. Beim Siedepunkte des Quecksilbers (350°) ist die Verdampfung rasch, aber es entwickeln sich reichliche Mengen Joddämpfe, welche eine ziemlich fortgeschrittene Zersetzung andeuten. Die Temperatur, welche die relativ besten Resultate gab, war 265°. Hier ist die Verdampfung des Phosphordijodids ziemlich rasch, während die Zersetzung sehr langsam ist, so dafs nur sehr wenig Joddampf frei wird. Damit sich nur wenig roter Phosphor abscheidet, mufs man rasch bis zu der genannten Temperatur erhitzen. Erwärmt man langsam, so wird die Menge des ausgeschiedenen Phosphors sehr beträchtlich. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmafsregel erhielt Vf. folgende Resultate:

Gewichtsüberschufs	0,042 g	0,087 g
Temperatur der Wage . . .	13,2°	13,7°
Barometerstand bei der Wägung .	763 mm	756 mm
Barometerstand beim Verschliefsen	. 90,7 „	59 „
Temperatur des Dampfes . . .	. 268°	262,5°
Inhalt des Ballons	. 275 ccm	308 ccm
Rückständiges Gas bei 0° u. 760 mm	0,37 „	1,33 „
Dichte	18,0°	20,2°.

Die berechnete Dampfdichte ist 19,7. Hiernach ist das Äquivalent des Phosphordijodids entsprechend 4 Vol. = P_2J_4.

Phosphortrijodid. Für dieses ergaben zwei Versuche die Dampfdichten 14,32 und 14,61; dem entsprechend die Formel PJ_3, für welche sich 14,29 berechnet. (C. r. **95**. 293—95. [7.*] Aug.)

Berthelot und **Vieille**, *Neue Untersuchungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in Gasgemengen.* Durch ihre früheren Untersuchungen über denselben Gegenstand (S. 133. 324) haben die Vff. gezeigt, dafs durch eine Explosion innerhalb eines Gasgemenges eine wahre Explosionswelle entstehen kann, welche sich durch die Umwandlung des gasförmigen Mittels bildet und welche mit der chemischen und physikalischen Konstitution desselben variiert; ferner, dafs diese Welle sich gleichmäfsig fortpflanzt und dafs ihre Geschwindigkeit unabhängig von dem Druck, sowie von dem Durchmesser der Röhren (oberhalb einer gewissen Grenze) ist. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bildet demnach für jedes explosive Gasgemenge eine spezifische Konstante, deren Kenntnis in bezug auf die Theorie der Gase und auf den Gebrauch der explosiven Stoffe von Wichtigkeit ist. Aus diesen Gründen haben die Vff. ihre Untersuchungen weiter fortgesetzt und dieselben auf eine gröfsere Reihe explosiver Gasgemenge ausgedehnt. Die Resultate sind in vier Tabellen zusammengestellt. Indem wir auf die Einzelheiten der Arbeit verweisen, seien die allgemeinen Resultate hier kurz angeführt.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gasmoleküle, indem sie die ganze lebendige Kraft, welche der bei der Reaktion entwickelten Wärme entspricht, bewahren, kann als die oberste Grenze der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle angesehen werden. Allein diese wird durch die Berührung der Gase mit anderen Körpern verringert; dasselbe ist der Fall, wenn die zuerst entzündete Masse sehr klein ist und durch Strahlung rasch abgekühlt wird; endlich, wenn die Elementargeschwindigkeit der chemischen Reaktion (Essai de Mécanique chimiq. **2.** 14) zu schwach ist, wie z. B. beim Kohlenoxyd. Unter diesen Bedingungen tritt Verlangsamung der Welle ein und diese kann sogar ganz aufhören sich zu bilden; die Verbrennung pflanzt sich dann schrittweise fort nach einer weit geringeren Geschwindigkeit. (C. r. **95**. 151—57. [24.*] Juli.)

Berthelot und **Vieille**, Über die *variable Periode, welche der Detonation vorausgeht, und über die Bedingungen für die Bildung der Explosionswelle.* Diese Versuche, welche eine Fortsetzung und eine Erweiterung der vorigen sind, haben folgendes ergeben: Es existiert bei explosiven Körpern ein Grenzzustand, welcher der Fortpflanzung der Explosionswelle entspricht. Dies ist das *Regime der Detonation*, aber es giebt noch eine hiervon ganz verschiedene Grenze, für welche sich der Drucküberschufs der entflammten Schicht auf die benachbarte Schicht, und infolge dessen auch der Überschufs der fortschreitenden Geschwindigkeit, d. h. der lebendigen Kraft der Moleküle, oder was dasselbe ist, der Wärmeüberschufs, welchen sie enthalten, auf Null zu reduzieren strebt. In einem solchen Systeme wird die Wärme fast ihrer ganzen Menge nach durch Strahlung, Leitung, Berührung mit den umgebenden Körpern und unwirksamen Gasen abgegeben, mit Ausnahme der sehr geringen Menge, welche nötig ist, um die benachbarten Moleküle auf die Verbrennungstemperatur zu bringen: dies ist das *Regime der gewöhnlichen Verbrennung,* auf welche sich die Messungen von Bunsen, Schlösing und von Mallard und Lechatelier beziehen. Zwischen beiden giebt es Übergangsgeschwindigkeiten, welche aber kein reguläres Regime darstellen. Wenn das „Regime der gewöhnlichen Verbrennung" sich unter fortwährend gesteigertem Drucke herstellt, so geht es in das Regime der Detonation über. Dies gilt nicht nur für explosive Gasgemenge, sondern auch für feste und flüssige explosive Körper, wenn letztere sich im Momente der Detonation vollständig in Gas verwandeln. (C. r. **95**. 199—205. [31.*] Juli.)

Berthelot und **Ogier**, Über die *spezifische Wärme des Essigsäuredampfes.* Die Essigsäure ist ein Körper, dessen Dampfdichte innerhalb eines Temperaturintervalles von mehr als 100° mit der Temperatur sich ändert, ehe sie den konstanten Wert, der ihrem Molekulargewichte entspricht, annimmt. Dumas fand bei 150° eine zu hohe Dichte (2,8 statt 2,1). Cahours hat im Jahre 1845 eine genauere Untersuchung unternommen; er giebt folgende Werte:

125°	3,20
140°	2,90
171°	2,42
200°	2,22
230°	2,09
250°	2,08.

Dieser letzte Wert bleibt bis 440° konstant. Er entspricht der theoretischen Dichte: ($C_4H_4O_4 = 4v$).

Analoge Beobachtungen wurden über die Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure gemacht; diese zeigten, dafs eine ganze Reihe von Körpern existiert, welche ihre theoretische Dampfdichte erst bei Temperaturen, die weit über dem Siedepunkte liegen, annehmen. Horstmann und Naumann haben im Jahre 1870 eine Untersuchung veröffentlicht, worin gezeigt wird, dafs die Abnormität sich bei niedrigen Temperaturen um

so mehr vermindert, je schwächer der Druck ist, bei dem man arbeitet; die notwendige Erniedrigung des Druckes, um zur normalen Dampfdichte zu gelangen, ist nach NAUMANN um so geringer, je höher die Temperatur ist.

Es erschien von Interesse, die Arbeit der hierbei auftretenden molekularen Kräfte bei verschiedenen Temperaturen und unter bestimmtem Drucke zu messen, d. h. die spezifischen Wärmen zu bestimmen, welche die solideste Grundlage aller Spekulationen dieser Art sind. Es wurden 23 Versuche bei Temperaturen zwischen 147 und 291° (bezogen auf das Luftthermometer) ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen wurden dann auf 60 g Essigsäure berechnet und daraus eine Kurve konstruiert, mit Hilfe welcher sich folgende Werte berechnen.

Temperaturintervalle	Totale Wärme
25—140°	10,000
25—180°	13,050
25—220°	15,330
25—260°	16,860
25—300°	18,000

Diese Wärmemengen sind die Summe dreier Effekte:

1. Wärme zur Erhitzung der flüssigen Säure bis 118°;
2. Verdampfungswärme bei 118°;
3. Wärme zur Erhitzung des Dampfes von 118° bis zur Versuchstemperatur. Um die letztere daraus zu berechnen, wurde diejenige Wärmemenge gemessen, welche die Säure abgiebt, wenn man sie von ihrem Siedepunkte bis 25° abkühlt. Fünf übereinstimmende Versuche ergaben im Mittel 8,006. Hierdurch erhält man eine Verdampfungswärme von 5,095. Hiernach mufs man von den Zahlen der obigen Tabelle 8,00 abziehen, und erhält dadurch folgende Werte:

Temperatur-intervalle	Totale Wärme	Mittlere spez. Wärme bezogen auf das Molekulargewicht (60 g)
118—140°	2,000	90,1
118—180°	5,060	83,0
118—220°	7,330	71,8
118—260°	8,860	62,3
118—320°	10,000	54,8.

Diese Werte sind enorm, besonders wenn man sie mit dem theoretischen Werte, welcher der Summe der Elemente entspricht, vergleicht.

$$(C_2)_2 + H_4 + (O_2)_2 = 3{,}4 \,.\, 8 = 27{,}2.$$

Übrigens nehmen sie mit steigender Temperatur ab, gerade wie bei der Untersalpetersäure. Um eine klare Vorstellung der Erscheinung zu erhalten, nehmen wir die totale Wärmemenge und die spezifischen Wärmen für successive Temperaturintervalle.

Intervalle	Totale Wärme	Spez. Molekularwärme
118—140°	2,000	90,1 bei 129°
140—180°	3,050	76,2 bei 160°
180—200°	2,280	57,0 bei 200°
220—260°	1,530	38,2 bei 240°
260—300°	1,140	28,5 bei 280°.

Die Abnahme ist zuerst sehr rasch, dann wird sie über 240° geringer. Die mittlere Wärme zwischen 260 und 300° kommt der theoretischen aus der Summe der Elemente berechneten (27,21) ziemlich nahe; ebenso auch denjenigen, welche man erhält, wenn man von der Molekularwärme des Essigäthers $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ gleich $24{,}1 + 0{,}0632\,t$ diejenige des Äthylens $C_4H_4 = 9{,}4 + 0{,}0231\,t$ (WIEDEMANN) abzieht, was bei 200° den Wert 22,7 und bei 300° 26,7 giebt. Bis 240° läfst sich die spezifische Wärme des Essigsäuredampfes $\frac{dQ}{dt}$ zwischen 118 und 240° durch die Formel 150,3—0,467 t ausdrücken. Oberhalb dieser Temperatur wird der Gang der Veränderung ganz anders, ebenso wie sich das für die Untersalpetersäure über 150° gezeigt hat. Aber es handelt sich auch hier um eine Temperatur, über welche die Dichte des Gases ihren normalen Wert annimmt.

Um speziell die Umwandlung zu studieren, welche der Essigsäuredampf zwischen 118 und 240° annimmt, zieht man die für den normalen Dampf erhaltenen Werte (1,140, resp. 28,5) von den übrigen ab. Die Differenzen geben eine Vorstellung von der für die inneren Arbeiten, durch die der Molekularzustand geändert wird, konsumierten Wärmemenge. Man erhält:

118—140°	. .	1,370 cal	und für 1°: 63 cal
140—180°	. .	1,910	„ 47,5 „
180—200°	. .	1,140	„ 28,5 „
220—260°	. .	0,390	„ 9,7 „
260—300°	. .	0	„ 0 „.

Die Summe dieser Arbeiten ist 4,810 cal, also ein Wert, welcher sehr nahe der Verdampfungswärme 5,095 steht. Man sieht, daſs es sich hier um eine progressive Änderung handelt, welche sich während eines langen Temperaturintervalles vollzieht.

Die Vff. weisen schlieſslich darauf hin, daſs die Summe der Wärmemengen, welche durch die Zustandsänderung und durch die Verdampfung absorbiert werden, nämlich 4,810 + 5,095 = 9,905, sehr nahe derjenigen ist, welche die latente Wärme des Wasserdampfes (9,65) oder des Alkohols (9,8) ausdrückt, welche beiden letzteren Substanzen ihre normale Dichte sofort nach der Verdampfung annehmen. Schon bei der Untersalpetersäure wurde eine ähnliche Beobachtung gemacht (4,3 + 5,3 = 9,6). Dies scheint anzudeuten, daſs es sich hier um eine in allen Fällen gleiche Arbeitssumme handelt, d. h. daſs die Erscheinung rein physikalischer Natur ist und nicht auf einer Änderung des Molekulargewichtes beruht, und daſs die Verdampfungsarbeit beim Wasser und den meisten übrigen Körpern auf einmal, bei der Untersalpetersäure und bei der Essigsäure aber erst innerhalb eines gewissen Zeitraumes geleistet wird. (Bull. Par. **38.** 60—64. 20. Juli. Paris, Soc. Chim.)

Georges Lemoine, *Theorie des chemischen Gleichgewichtes.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **26.** 289—405. Juli.)

James Morris, Über den *Einfluſs der Masse auf chemische Umsetzungen.* Der Vf. hat auf Veranlassung von Lothar Meyer eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen Gemische von chromsaurem und kohlensaurem, und von schwefelsaurem und kohlensaurem Kalium in verschiedenen Verhältnissen mittels Chlorbarium ausgefällt wurden. Es hat sich ergeben:

1. daſs bei diesen Reaktionen die Massenverhältnisse der verwendeten Kaliumsalze maſsgebend sind und zwar derart, daſs beide soviel von ihren Säuren in den Niederschlag abgeben, daſs sich das Verhältnis der überschüssigen Salze im Filtrate durch fast konstante Zahlen ausdrücken läſst. Dies steht mit den Angaben von Guldberg und Waage ganz im Einklange.

2. Daſs das Wechseln der Zusammensetzung der Niederschläge nicht sprungweise, sondern kontinuierlich fortläuft. Aus den der Abhandlung beigegebenen Kurven ersieht man, daſs ein bestimmter Zusatz von Carbonat erst langsam, dann rasch und zuletzt wieder langsam den Kohlensäuregehalt des Niederschlages vermehrt.

3. Daſs bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chromsäure und Kohlensäure die Kohlensäure in der Siedehitze eine viel gröſsere Wirkungskraft besitzt, als bei gewöhnlicher Temperatur, während bei der Schwefelsäure-Kohlensäurereihe diese Eigenschaft weniger zum Vorschein kommt. Dies rührt entweder daher, daſs der Umsatz des kohlensauren Kaliums mit dem Chlorbarium in der höheren Temperatur sehr viel leichter, oder der des chromsauren Kaliums schwerer vor sich geht.

4. Ob bei gleichen Massenverhältnissen der verwendeten Salze eine gleiche Menge Flüssigkeit verwendet wird oder nicht, hat innerhalb ziemlich weiter Grenzen auf das Endprodukt keinen groſsen Einfluſs. (Lieb. Ann. **213.** 253—84. Ende Juli. [Nov. 1879.] Tübingen.)

Joannis, *Bildungswärme einiger Palladiumverbindungen.* Kaliumpalladiumbromür wurde dargestellt durch direkte Einwirkung von Palladium (reduziert durch Ameisensäure und auf 500° erhitzt) in einer Lösung von Brom in dem gleichen Äquivalent Bromkalium (1 Äq. = 20 cal *. Diese letztere Lösung entwickelte 0,98 cal bei 18°. Unter diesen Bedingungen wurde gefunden:

$$\begin{cases} \text{Pd} + \text{Br flüssig} + \text{KBr gelöst} = \text{PdBr,KBr gelöst} \;.\;. +13{,}86\ \text{cal} \\ \text{Pd} + \text{Br flüssig} = \text{PdBr fest} \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. +12{,}44\ „ \end{cases}$$

---

* Nach den Beobachtungen von Berthelot über die Bildungswärme des Kupferchlorürs (Ann. Chim. Phys. [5.] **20.** 514).

Die Bildungswärme des Doppelbromides aus gefälltem Palladiumbromür und gelöstem Bromkalium wurde gleich + 1,42 cal und die Lösungswärme des Doppelbromids bei 18° gleich —6,24 cal gefunden. Es wurde ferner gefunden:

{(PdBr,KBr) gelöst + KO gelöst = PdO gefällt + 2 KBr gelöst bei 17,7°. + 4,51 cal
{Pd + O Gas = PdO gefällt . + 9,67 „

Die Bildungswärme des Palladiumcyanürs ergiebt sich in folgender Weise:

{PdBr, KBr gelöst + KCy gelöst = PdCy + 2KBr gelöst bei 18,6° . . . +23,57 cal
{Pd + Cy Gas = PdCy fest . . . +11,30 „

und die Bildungswärme des Palladiumjodürs:

{PdBr, KBr gelöst + KJ = PdJ + 2KBr . . . . + 9,20 cal
{Pd + J fest = PdJ fest . . . . + 6,76 „.

Palladiumchlorür wurde durch Reduktion von Kaliumpalladiumchlorid durch Kupferchlorür nach der Methode von THOMSEN dargestellt, wobei man das Kupferchlorür in trockenem Zustande und in nahezu äquivalenten Mengen (12 g Substanz anstatt 11,557 g) anwendete. Es ergab sich:

(PdCl, KCl) gelöst + Cu_2Cl fest = Pd + 2 CuCl gelöst + KCl gelöst. . . +4,38 cal

anstatt +5,66 nach THOMSEN, welcher das Kupferchlorür im Überschusse und in einem weniger bestimmten Zustande angewendet hatte. Für die Bildungswärme ergiebt sich:

Pd + Cl + KCl gelöst = PdCl, KCl gelöst . . . . +22,6 cal,

wenn man für die Bildungswärme des Kupferchlorides aus Chlor und Kupferchlorür, Cu_2Cl + Cl = 2 CuCl, die Zahl +27,0 cal (BERTHELOT) annimmt.

Es wurde ferner die Bildungswärme des Palladiumdoppelchlorids aus fein zerriebenem Palladiumchlorür und Chlorkalium (1 Äq. = 1 l) bestimmt.

Ersteres löste sich unter Entwickelung von +2,36 cal für 1 Äq. Es läfst sich hieraus wie oben die Bildungswärme des Oxyduls, Cyanürs und Jodürs berechnen, wenn man das Doppelchlorür durch Kali, Cyankalium, resp. Jodkalium fällt. In dieser Weise wurde gefunden:

{PdCl, KCl gelöst + KO gelöst = PdO + 2 KCl gelöst, bei 18° . . . . + 6,32 cal
{Pd + O = PdO . . . . +10,44 „

{PdCl, KCl gelöst + KCy gelöst = PdCy + KCl gelöst . . . . +25,87 „
{Pd + Cy Gas = PdCy . . . . +12,40 „

Die Zahlen weichen etwas von den nach der ersten Methode erhaltenen ab. Der Vf. nimmt aus beiden das Mittel als richtig an.

In der folgenden Tabelle sind die Bildungswärmen der verschiedenen Palladiumverbindungen zusammengestellt:

Pd + Br flüssig = PdBr fest	+12,44 cal
„ Br Gas	+16,44 „
PdBr fest + KBr gelöst = PdBr, KBr fest . .	+ 7,66 „
„ „ gelöst . .	+ 1,42 „
Pd + O = PdO gefällt	+10,0 „
Pd + Cy Gas = PdCy gefällt	+11,8 „
Pd + J fest = PdJ gefällt	+ 6,7 „
„ J Gas	+12,0 „
Pd + Cl = PdCl fest	+20,24 „
PdCl fest + KCl gelöst = PdCl, KCl fest . . .	+ 4,66 „
„ „ gelöst . .	+ 2,36 „

Hieraus berechnen sich die folgenden Neutralisationswärmen:

PdO gefällt + HCl verdünnt = PdCl gefällt + HO . .	+ 5,4 cal
PdO „ + HBr „ = PdBr „ . .	+ 7,4 „
PdO „ + HJ „ = PdJ „ . .	+17,9 „
PdO „ + HCy „ = PdCy „ . .	+22,4 „.

Hiernach ist die Cyanwasserstoffsäure stärker wirkend als die anderen; in der That zer-

setzt sie nicht nur das Palladiumbromür und -chlorür, sondern auch das gefällte Palladiumjodür. Um so mehr mufs das Cyankalium die Palladiumsalze zersetzen wegen seiner geringen Neutralisationswärme. (C. r. **95**. 295—97. [7.*] Aug.)

4. Organische Chemie.

H. Landolt, Über die *Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen*. (Lieb. Ann. **213**. 75—112; C.-Bl. 1882. 356.)

Jul. Domac, Über die *Einwirkung der Unterchlorsäure auf Hexylen*. Hexylen aus Mannit wurde bei niedriger Temperatur mit Unterchlorsäure gesättigt und dann dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Das Produkt wurde so lange mit Wasser geschüttelt, bis dieses keine saure Reaktion mehr zeigte. Es blieb ein schweres farbloses Öl von eigentümlichem Geruche zurück. Die wässerige Lösung enthielt hauptsächlich Essigsäure und aufserdem kleine Mengen von Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte, namentlich Buttersäure. In dem Öle findet sich ein Körper, welcher durch Wasserstoff im Status nascendi in einen sekundären Hexylalkohol übergeführt wird. Ob dieser Körper seiner Hauptmenge nach ein Chlorhydrin oder Keton ist, mufs vor der Hand dahin gestellt bleiben. (Lieb. Ann. **213**. 124—32. Juni.)

Otto Hecht, *Krystallwassergehalt und Löslichkeitskurve des buttersauren Calciums.* Dieses Salz besitzt, wie schon Chevreul gezeigt hat, die Eigenschaft, dafs seine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen auskrystallisiert; es unterscheidet sich aber von anderen Salzen, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt, insofern, als die bei höherer Temperatur ausgeschiedenen Krystalle denselben Wasserstoffgehalt besitzen wie die bei niederer Temperatur gebildeten. Vf. ist indes geneigt, diese Ausnahme nur für eine scheinbare anzusehen, indem er vermutet, dafs Salz möge unter 0° mit gröfserem Krystallwassergehalt in der Lösung enthalten sein und über 0° eine allmähliche Dissociation in Wasser und einfach gewässertes Salz erleiden, welch' letzterem, zahlreichen Analogien zufolge, eine geringere Löslichkeit als dem höher gewässerten zukommen würde. Läfst man diejenige Temperatur, bei welcher die Löslichkeitskurve merklich zu steigen beginnt (etwa 85°), als den Punkt eben vollender Dissociation gelten, so würde sich die Dissociation des krystallwasserreicheren Salzes zwischen 0° und 85° vollziehen und die zwischen 85° und 100° beobachtete Löslichkeitszunahme dem einfach gewässerten Salz zuzuschreiben sein. (Lieb. Ann. **213**. 65—74. Juni [März]. Würzburg.)

A. Haller, Über *eine neue Klasse von Cyanverbindungen mit saurer Reaktion. Cyanmalonsäureäther*. Vf. liefs Chlorcyan auf Natriummalonsäureäther einwirken. Letzterer wurde nach Conrad (Ann. **204**. 126) dargestellt, indem man ein Gemenge von wohlgetrocknetem Calciummalonat und absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff behandelte, den Äther trocknete und rektifizierte und 32 g desselben mit einer frisch bereiteten Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol mischte. In dieses homogene Gemenge wurde dann ein Strom trockenes Chlorcyan eingeleitet. Das Gas wird rasch absorbiert, während sich die Flüssigkeit bald zum Sieden erhitzt. Durch Abkühlen mäfsigt man die Reaktion und unterbricht den Gasstrom, sobald der Geruch des Chlorcyans merklich wird. Die dicke, gelbliche Flüssigkeit wird mit ihrem gleichen Volumen Wasser gemischt und mit Äther geschüttelt, um den gröfseren Teil des Alkohols und des nicht angegriffenen Malonsäureäthers zu beseitigen. Das wässerige Produkt wird angesäuert und von neuem mit Äther geschüttelt. Diese ätherische Lösung hinterläfst nach dem Abdampfen ein rotes, flüssiges Produkt von stark saurer Reaktion, welches das Cyanderivat des Äthers darstellt. Es entsteht nach der Gleichung:

$$\mathrm{CHNa}{<}\begin{matrix}\mathrm{COOC_2H_5}\\ \mathrm{COOC_2H_5}\end{matrix} + \mathrm{ClCN} = \mathrm{NaCl} + \mathrm{CH}\begin{matrix}/\mathrm{CN}\\ -\mathrm{COOC_2H_5}\\ \backslash\mathrm{COOC_2H_5}\end{matrix}$$

Um es zu reinigen, löst man es in Natriumcarbonat, filtriert und fällt mittels einer Säure. Die öligen Tropfen, welche sich abscheiden, werden gesammelt, mit etwas Wasser geschüttelt, dekantiert und über Chlorcalcium getrocknet. Selbst nach dieser Behandlung ist das Produkt immer noch etwas gefärbt; um es farblos zu erhalten, mufs man es im Vakuum destillieren, was nicht ohne Schwierigkeit und auch nicht ohne Verlust geschehen kann. Bei einem Drucke von 25 mm geht ein Teil der Flüssigkeit zwischen 120 und 130° über, während ein anderer in der Retorte als eine zähe, im durchfallenden Lichte rote, grüngelb fluoreszierende Masse erscheint. Das Destillationsprodukt ist farblos, besitzt einen stechenden Geruch und saure Reaktion. An der Luft färbt es sich schwach rot; es ist wenig löslich in Wasser und erteilt demselben eine saure Reaktion; es ist lö-

lich in Alkohol, Äther und alkalischen Flüssigkeiten; es zersetzt die Carbonate unter Entwickelung von Kohlensäure. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_{11}NO_4$.

Hiervon wurden verschiedene Salze dargestellt: das Natriumsalz, $(CO_2.C_2H_5)_2{=}C{<}^{CN}_{Na}$ wird erhalten durch Behandlung einer Lösung von Natriumcarbonat mit dem Cyanmalonsäureäther, Abdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in siedendem Alkohol; beim Abkühlen scheidet sich das Salz in Form einer warzigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Masse ab. Das Calciumsalz,

$$(CO_2.C_2H_5)_2{=}C{<}^{CN\ CN}_{-Ca-}{>}C{=}(CO_2.C_2H_5)_2 + 2^1/_2\,H_2O,$$

bildet prachtvolle prismatische Krystalle und ist in Alkohol löslicher als in Wasser. Das Bleisalz krystallisiert aus seiner wässerigen Lösung in schuppenförmig vereinigten Nadeln, welche bei 87—88° schmelzen. Diese Metallsalze stehen den Metallderivaten des Acetessigäthers und des Chloracetessigäthers, welche von GEUTHER, CONRAD, ALLIHN u. a. untersucht worden sind, nahe. Aber während diese letzteren durch direkte Einwirkung der Metalle auf die Äther oder durch Behandlung derselben mit alkalischen Lösungen der Metalloxyde erhalten wurden, gewann Vf. die obigen Salze durch Behandlung des Cyanäthers mit Carbonaten. Die Einführung einer Cyangruppe in das Molekül des Äthers hat also die Wirkung, die Fähigkeit desselben, Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, zu erhöhen. (C. r. **95**. 142—45. [17.*] Juli.)

E. Leidie, *Löslichkeitskurven der verschiedenen Weinsäurevarietäten.* Der Vf. hat die Löslichkeitsverhältnisse der Rechts- und Linksweinsäure und der Traubensäure bestimmt. Folgendes sind die Resultate dieser Arbeit.

Der Löslichkeitskoëffizient dieser Weinsäurevarietäten läfst sich im allgemeinen als eine Funktion der Temperatur $\frac{ds}{dt} = A.f(t)$ darstellen, in welcher A ein von der Varietät abhängiger Koëffizient ist. Der Versuch ermöglicht eine Bestimmung der Form dieser Funktion: es ist eine Parabel vom zweiten Grade.

Der Löslichkeitskoëffizient der Rechtsweinsäure wächst sehr verschieden mit der Temperatur; er läfst sich zwischen 0° und 40° durch die parabolische Gleichung vom zweiten Grade:

$$y = 115{,}04 + 0{,}9176\,x + 0{,}01511\,x^2$$

oder

$$y = 0{,}01511\,(x^2 + 60{,}728\,x + 7613{,}5)$$

ausdrücken, in welcher y die in 100 g Wasser bei der Temperatur x gelöste Menge bedeutet. Über 40° ändert die Kurve ihre Natur, indem zwischen 45° und 100° die Löslichkeit langsamer wächst, als die obige Formel angiebt; das neue Gesetz, dem sie folgt, wird ebenfalls durch eine parabolische Gleichung ausgedrückt, nämlich:

$$y = 135{,}5 + 0{,}30259\,x + 0{,}017\,749\,x^2$$

oder

$$y = 0{,}017\,749\,(x^2 + 17{,}05\,x + 7634{,}2).$$

Die Löslichkeit der Linksweinsäure folgt genau demselben Gesetze, wie die der vorigen, und läfst sich auch durch dieselben Gleichungen ausdrücken. Hieraus erklärt es sich, warum man die Traubensäure nicht spalten kann, indem man die beiden hemiëdrischen Varietäten der Weinsäure durch methodische Krystallisationen isoliert, während sich doch auf diese Weise das traubensaure Natrium und Ammonium in Rechts- und Linkstartrate spalten lassen.

Der Löslichkeitskoëffizient der Traubensäure wächst ebenfalls mit der Temperatur; die Kurve besteht ebenfalls aus zwei Teilen, welche die Elemente einer Parabel des zweiten Grades sind. Zwischen 0° und 35° gilt die folgende Gleichung:

$$y = 8{,}1728 + 0{,}3391\,x + 0{,}07613\,x^2$$

oder

$$y = 0{,}007\,613\,(x^2 + 44{,}5422\,x + 1073{,}8).$$

Über 35° ändert die Traubensäure ihre Natur, aber ihr Löslichkeitskoëffizient nimmt im Gegensatze zur Weinsäure in stärkerem Mafse zu, als dieser Formel entspricht. Von dieser Temperatur an gilt die folgende Gleichung:

$$\gamma = 0{,}2069 + 0{,}615\,762\,x + 0{,}007\,602\,x^2$$

oder

$$\gamma = 0{,}007\,602\,(x^2 + 81\,x + 27{,}22).$$

Diese Resultate gelten für wasserfreie Säure; um sie für das Hydrat $C_8H_8O_{12} + H_2O$ geltend zu machen, benutzt man die folgende Gleichung, in welcher A das Gewicht der wasserfreien Säure ist, welches durch die vorigen Formeln erhalten wird; x ist dann das Gewicht der krystallisierten Säure:

$$x = \frac{112\,A}{100-0{,}12\,A} = \frac{112}{\frac{100}{A} - 0{,}12}.$$

Die Rechts- und Linksweinsäure ändert zwischen 40 und 45°, und die Traubensäure zwischen 30 und 35° ihre Natur, und daraus, dafs im zweiten Teile der Kurve der Koeffizient der beiden ersteren weniger, der der letzteren mehr wächst, als im ersten Teile läfst sich schliefsen, dafs von diesen Temperaturen an die drei Säuren sich unter dem Einflusse der Wärme und des Wassers eine in die andere umwandeln.

Mit Hilfe der obigen Formeln hat Vf. folgende Löslichkeitstabelle von 5 zu 5° berechnet, in welcher die Zahlen der drei letzten Rubriken die Säuremengen angeben, welche sich in 100 Tln. Wasser lösen:

Temperaturen	Rechts- und Linksweinsäure	Wasserfreie Traubens.	Traubensäurehydrat
0	115,04	8,16	9,23
5	120,00	10,05	11,37
10	125,72	12,32	14,00
15	132,20	14,97	17,07
20	139,44	18,00	20,60
25	147,44	21,41	24,61
30	156,20	25,20	29,10
35	165,72	29,37	34,09
40	176,00	37,00	43,32
45	185,06	43,31	51,16
50	195,00	50,00	59,54
55	205,83	57,07	68.54
60	217,55	64,52	78,33
65	230,16	72,35	88,73
70	243,66	80,56	99,88
75	258,05	89,15	111,81
80	273,33	98,12	124,56
85	289,50	107,47	138,19
90	306,56	117,20	152,74
95	324,51	127,31	168,30
100	343,35	137,80	184,91

(C. r. **95**. 87—90. [10.*] Juli.)

Aimé Pictet, *Untersuchungen über die Äther der Rechtsweinsäure.* Vf. hat für den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutyläther der Rechtsweinsäure, ferner für das Diacetylweinsäureanhydrid, die Diacetylweinsäure und deren Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyläther; endlich für das Dibenzoylweinsäureanhydrid und die Dibenzoylweinsäure, sowie für deren Methyl-, Äthyl- und Isobutyläther den Siedepunkt, den Schmelzpunkt, die Dichte und das Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, worüber er eine tabellarische Zusammenstellung giebt. (Arch. de Gen. **7**. 82—97; Beibl. **6**. 493—96.)

C. Duisberg, *Beiträge zur Kenntnis des Acetessigesters.* (Lieb. Ann. **213**. 133—81. Ende Juni [April]. Jena.)

A. Haller und **A. Held**, *Darstellung des Acetylcyanessigäthers und einige Metallderivate desselben.* Der zu diesen Versuchen benutzte Acetessigäther wurde nach dem von Wislicenus angegebenen Verfahren dargestellt mit dem Unterschiede, dafs man die letzten Rektifikationen nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern im Vakuum ausführte. 65 g desselben, mit dem gleichen Gewichte absolutem Alkohol gemischt, wurden mit 10 g

Natrium behandelt, sobald alles Natrium verschwunden war und, die Flüssigkeit eine bernsteingelbe Farbe angenommen hatte, leitete man einen Strom von reinem und trockenem Chlorcyan hinein. Das Gemenge wurde bald dick und erhitzte sich; man milderte die Einwirkung durch Abkühlung. Allmählich trübte sich die Flüssigkeit, nahm eine syrupartige Konsistenz an und wurde gelblichweiſs. Sobald der Geruch von Chlorcyan wahrzunehmen war, unterbrach man die Operation. Das Reaktionsprodukt wurde mit seinem gleichen Volum destilliertem Wasser verdünnt, welches dadurch eine stark saure Reaktion annahm. Man neutralisierte mit Natriumcarbonat, schüttelte mit Äther aus, um den unangegriffenen Acetessigäther zu entfernen, säuerte die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelte von neuem mit Äther. Dieser wurde dann dekantiert und hinterlieſs nach dem Abdampfen eine orangegelbe, stark saure Flüssigkeit, welche unter dem Exsiccator eine Krystallmasse abschied, die in einer roten Flüssigkeit schwamm. Um jene rein zu erhalten, destilliert man sie im Vakuum. Die Ausbeute betrug ungefähr 35 g krystallisierten Acetylcyanessigäther. Dieser bildet eine weiſse, aus kleinen verfilzten Krystallen bestehende Masse von erfrischendem Geruch, brennendem Geschmack und stark saurer Reaktion. Er schmilzt bei 26° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die schwer erstarrt und bis ungefähr —15° im überschmolzenen Zustand bleibt. Die Dichte der Flüssigkeit beträgt 1,102 bei 19°. Die alkoholischen Lösungen wirken nicht auf das polarisierte Licht. Der Äther ist wenig löslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, zerflieſslich im Dampf von Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Die Analyse ergab die Formel: $C_7H_9NO_3$. Die Entstehung des Produktes entspricht der Gleichung:

$$CH_3{-}CO{-}CHNa{-}COOC_2H_5 + ClCN = NaCl + CH_3{-}CO{-}CH{<}^{CN}_{COOC_2H_5}.$$

Wendet man statt Chlorcyan Cyan an, so erhält man ebenfalls diese Verbindung, doch entsteht dabei eine teigige, schwarze Masse, welche sich schwer abscheiden läſst; auch ist die Ausbeute geringer.

Erhitzt man den Äther längere Zeit mit überschüssigem Kali, so entwickelt sich Ammoniak und Alkohol, und es bleibt als Rückstand essigsaures Kali. Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$CH_3{-}CO{-}CH{<}^{CN}_{COOC_2H_5} + 4KHO = NH_3 + K_2CO_3 + C_2H_6O + 2C_2H_3KO_2 + 2H_2O.$$

Wahrscheinlich bildet sich aber zuerst neben dem Acetat auch Malonat, welch letzteres sich dann in Carbonat und Acetat zersetzt. Die Zersetzung durch Salzsäure in geschlossenen Röhren liefert dieselben Produkte.

Das Natriumsalz des Äthers $CH_3{-}CO{-}CNa{<}^{CN}_{COOC_2H_5}$ wird erhalten, wenn man jenen in Alkohol löst und mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat sättigt, die Flüssigkeit zur Trockne eindampft, den Rückstand mit starkem Alkohol wieder aufnimmt und die alkoholische Lösung freiwillig verdunsten läſst. Das Salz scheidet sich in langen, feinen, seideartigen, perlmutterglänzenden Nadeln aus, welche in Form von Büscheln oder Schuppen gruppiert sind; sie sind wasserfrei und lösen sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol.

Das Calciumsalz: $(C_7H_8NO_3)_2Ca + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Calciumcarbonat auf eine alkoholische Lösung des Äthers. Die erwärmte und filtrierte Lösung hinterläſst beim Abkühlen weiſse Krystalle, welche von einem klinorhombischen Prisma mit dem Winkel 105° 32′ derivieren. Dieses Salz ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser ziemlich und in Alkohol sehr leicht löslich; bei 140° verliert es 2 Mol. Krystallwasser und zersetzt sich über dieser Temperatur. (C. r. **95**. 235—37. [31.*] Juli.)

Karl Garzarolli-Thunlackh, Über *die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde.* II. Abhandlung (vrgl. S. 7). *Einwirkung von Zinkäthyl auf Butylchloral.* Diese Reaktion erfolgt in derselben Weise wie diejenige zwischen Zinkäthyl und Chloral; es findet unter Entwickelung von Äthylen die Reduktion des Aldehyds statt:

$$\begin{matrix}C_3H_4Cl_3\\|\\COH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn = \begin{matrix}C_3H_4Cl_3\\|\\CH(H)OZnC_2H_5\end{matrix} + C_2H_4.$$

Daſs dem hierbei entstehenden krystallinischen Körper die durch die Formel

$\begin{array}{l}C_3H_4Cl_3\\ \vert\\ CH_2OZnC_2H_5\end{array}$ ausgedrückte Zusammensetzung zukommt, geht daraus hervor, dafs bei seiner Zersetzung mit Wasser nur Trichlorbutylalkohol, Zinkhydroxyd und ein brennbares Gas (Äthan) auftreten. Diese Verbindung, sowie die aus Chloral und Zinkäthyl entstehende $CCl_3CH_2OZnC_2H_5$ können als Alkoholate aufgefafst werden: als Alkohole, in welchen der Wasserstoff des Hydroxyls durch das einwertige Radikal $Zn(C_2H_5)$ ersetzt ist.

Die Bildung des Monochlorcrotylalkohols ist analog der des Monochlorcrotonaldehyds und der Monochlorcrotonsäure aus dem Butylchloral, resp. der Trichlorbuttersäure, sie erfolgt durch den Austritt zweier Chloratome aus dem Trichlorbutylalkohol:

$$C_4H_7Cl_3O + H_2 = 2HCl + C_4H_9ClO.$$

Versuche, Zinkäthyl nnd Butylchloral in anderen Mengenverhältnissen auf einander einwirken zu lassen, wurden bereits begonnen. Die von dem Vf. entdeckten Verbindungen *Trichloräthylalkohol* und *Trichlorbutylalkohol* erlangen dadurch noch ein höheres Interesse, dafs sie als Spaltungsprodukte der Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$, und der Säure $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$, welche aus Chloral und Butylchloral im tierischen Organismus entstehen und im Harn auftreten, nachgewiesen worden sind. (LIEB. Ann. **213**. 369—80. 20. Juli. Graz.)

Ad. Würtz, *Untersuchungen über die Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf die Pyridinbasen und das Chinolin.* Nach der Konstitution, welche man den Pyridinbasen beilegt, müssen diese als tertiäre Basen betrachtet werden, da der Stickstoff durch drei Valenzen mit dem Kohlenstoffe verbunden ist. Die von HOFMANN studierte Einwirkung der Alkyljodide kann für diese Ansicht, die sich auch auf das Chinolin ausdehnen läfst, als Bestätigung dienen. Der Vf. hat demnach vermutet, dafs das Chlorhydrin des Glykols und analoge Verbindungen bei ihrer Einwirkung auf Pyridinbasen und Chinolin zur Bildung quaternärer sauerstoffhaltiger Basen führen könne. In der That ist bekannt, dafs eine solche Base, das Neurin, durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Trimethylamin entsteht. Auch die Untersuchungen von LADENBURG über die Einwirkung von Chlorhydrin auf sekundäre Basen sprechen hierfür.

Der Vf. war im Besitze von zwei Proben Collidin mit gleichem Siedepunkte. Die eine, erhalten durch Destillation von Aldolammoniak, war ohne Zweifel identisch mit dem Aldehydin von BAEYER und ADOR (Siedep. 179—182°), die andere, aus den Pyridinbasen von der Destillalion des Cinchonins mit Kali, war α-Collidin (Siedep. 179—183°). Der Versuch hat gezeigt, dafs diese beiden Collidine isomer sind.

Einwirkung des Äthylenchlorhydrins auf Aldehydin. Beide Körper wurden zu gleichen Molekülen gemischt und das Gemenge mit einer dem Aldehydin gleichen Menge Wasser versetzt. Hierauf erhitzte man dasselbe mehrere Tage lang auf 100° in geschlossener Röhre. Die ölige Schicht, welche am Ende der Erhitzung oben aufschwamm, wurde beim Abkühlen geringer und verschwand zuletzt ganz. Die wässerige, schwach gebräunte Flüssigkeit wurde mit Äther erschöpft und im Vakuum eingedampft. Der Äther hatte ihr eine kleine Menge Aldehydin und Chlorhydrin entzogen, welche nicht zur Wirkung gekommen waren. Das durch das Abdampfen konzentrierte Chlorhydrat wurde mit überschüssigem Platinchlorid und Alkohol versetzt, wodurch ein reichlicher krystallinischer Niederschlag des Chloroplatinates entstand, das man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem Wasser reinigte. Man erhielt auf diese Weise prächtige orangerote und voluminöse Krystalle von *Oxäthylaldehydinchloroplatinat.* Dasselbe giebt bei 100° Salzsäure ab, wodurch der Gehalt an Kohlenstoff und Platin zunimmt. Diese Veränderung, welche beim Chloroplatinat des Oxäthylcollidins bedeutender ist, soll weiterhin studiert werden. Die Analyse führte zu der Formel:

$$\left[C_8H_{11}N\begin{smallmatrix}<OC_2H_5\\ \;\;Cl\end{smallmatrix}\right]_2 PtCl_4.$$

Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man ein Chlorid, dessen Lösung farblos ist und selbst nach mehrwöchentlichem Verweilen im Vakuum nicht krystallisiert. Durch Silberoxyd und Wasser schied sich daraus eine ätzende Base ab, welche Kohlensäure aus der Luft absorbierte. Diese Resultate lassen keinen Zweifel darüber, dafs die neue Base ein Neurin des Aldehydins ist.

Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf α-Collidin. Durch die gleiche Behandlung wurde ein krystallinisches orangegelbes Chloroplatinat erhalten, welches weniger löslich und weniger beständig ist, als das vorige. Löst man dasselbe in warmem Wasser, so färbt sich die Lösung um so rascher braunrot, je konzentrierter sie ist. Beim Sieden zer-

setzt sich das Salz. Die Lösung in sehr viel warmem Wasser scheidet orangerote Krystalle ab, welche nicht genau die Zusammensetzung des Chloroplatinates, $(C_{10}H_{16}NOCl)_2PtCl_4$, das sich durch Einwirkung von warmem Wasser verändert, besitzen. Wird die stark gefärbte Lösung einige Minuten lang gekocht und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen im Wasserbade und dem Filtrieren eine braune Färbung zeigt und nach einigen Tagen braunrote Krystalle abscheidet, welche sich durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, worin sie sehr leicht löslich sind, reinigen lassen. Beim Abkühlen der Lösung erhielt man ein in glänzenden Schuppen krystallisiertes Salz von brauner Farbe, welches genau die Zusammensetzung eines Oxäthyl-α-Collidinchloroplatinits, $C_{10}H_{15}(PtCl)NOCl$, hat.

Dieses Salz entsteht aus dem Oxäthyl-α-Collidinchloroplatinat durch Austritt von Salzsäure:

$$(C_{10}H_{16}NOCl)_2PtCl_4 = 2HCl + (C_{10}H_{15}NOCl_2)_2PtCl_2.$$

Das rohe Oxäthyl-α-Collidin oder das durch Schwefelwasserstoff aus dem unveränderten Chloroplatinat abgeschiedene Chlorid giebt mit Goldchlorid einen reichlichen Niederschlag, welcher sofort zu dunkelgelben Tropfen zerfließt. Diese erstarren zu Krystallen, die in warmem Wasser leicht schmelzen und sich in einer großen Menge siedendem Wasser lösen. Beim Abkühlen scheidet diese Lösung zuerst gelbe Tröpfchen und dann prächtige goldgelbe Nadeln aus, welche die Zusammensetzung des Oxäthyl-α-Collidinchloraurates, $C_{16}H_{10}NOCl, AuCl_3$, haben.

Einwirkung des Äthylenchlorhydrins auf Chinolin. Das Chinolin war durch Destillation von Cinchonin mit Kalilauge dargestellt und besaß nach zahlreichen Rektifikationen den Siedepunkt 238—240°. Es wurde mit der äquivalenten Menge des Chlorhydrins und Wasser erhitzt. Nach drei Tagen war die ölige Schicht verschwunden, das Produkt wurde mit Äther ausgeschüttelt und konzentriert. Die wässerige, etwas braun gefärbte Lösung erstarrte nach einigen Tagen zu einer braunen Krystallmasse, welche stark komprimiert und in absolutem Alkohol gelöst wurde. Die alkoholische Lösung entfärbte man mit einer kleinen Menge Tierkohle und überschichtete sie mit wasserfreiem Äther, welche Schicht sich nach einigen Tagen mit farblosen schönen Prismen erfüllt hatte, von denen einige das ganze Gefäß durchsetzten. Dieses Salz ist das Oxäthylchinolinchlorid:

$$C_9H_7N{<}^{OC_2H_5}_{Cl},$$

gebildet durch direkte Addition von Äthylenchlorhydrin und Chinolin. Es besitzt einen bitteren Geschmack, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Seine wässerige Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt und giebt mit Kali einen dicken gefärbten Niederschlag. Mit Silberoxyd einige Augenblicke zum Sieden erhitzt, scheidet sie Chlorsilber und metallisches Silber ab. Die filtrierte Flüssigkeit ist von stark alkalischer Reaktion und färbt sich bald karmoisinrot. Durch Bleioxyd wird das Chlorid ebenfalls zersetzt. Mit Quecksilberchlorid giebt es eine leicht krystallisierende Verbindung, deren Zusammensetzung besser der Formel:

$$5C_{11}H_{12}NOCl, 6HgCl_2 \text{ als der einfacheren } C_{11}H_{12}NOCl, HgCl_2$$

entspricht. Ein Chloraurat von der Formel $C_{11}H_{12}NOCl, AuCl_3$, und ein Chloroplatinat, $(C_{11}H_{12}NOCl)_2, PtCl_4$, wurden ebenfalls dargestellt.

Erhitzt man Äthylenchlorhydrin und Chinolin nach äquivalenten Mengen ohne Zusatz von Wasser, so erhält man eine dunkelviolettrote Masse, welche nach dem Erschöpfen mit Äther, Eintrocknen und Wiederaufnehmen mit absolutem Alkohol eine dunkelviolette Lösung giebt. Wird diese mit Äther überschichtet, so entsteht eine fast schwarze Masse, welche zuletzt krystallisiert. Die zwischen Fließpapier ausgepreßten Krystalle sind weniger stark gefärbt und lassen sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren vollständig entfärben. Sie scheinen mit dem obigen Chlorid identisch zu sein.

Der Vf. gedenkt, diese Versuche nach verschiedenen Richtungen fortzusetzen und namentlich das Äthylenchlorhydrin und andere analoge Körper auf gewisse Substitutionsprodukte des Chinolins einwirken zu lassen. (C. r. 95. 263—67. [7.*] Aug.)

Kleine Mitteilungen.

Erkennung des Morphinharnes, von H. Hager. Um Morphinharn zu erkennen, versetzt man einige Kubikzentimeter Harn mit einigen Tropfen Silbernitratlösung und einem Überschusse Ätzammon und erhitzt zum Aufkochen. Wo die Flamme gegen den Reagiercylinder schlägt, belegt sich dieser innen gewöhnlich mit einem Metallspiegel. Oder man versetzt einige Kubikzentimeter des Harnes mit einigen Tropfen Silbernitrat, schüttelt um und läfst behutsam konzentrierte Schwefelsäure einfliefsen, so dafs diese sich zu ca. 2 ccm am Grunde der Flüssigkeit ansammelt. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten erfolgt eine dunkle Färbung, und wenn man nach einer halben Minute umschüttelt, so ist die trübe Flüssigkeit stark grau. Oder man versetzt 5 ccm Harn mit $1\frac{1}{2}$—2 ccm Mercurichloridlösung, kocht auf und versetzt dann mit Ätzammonium im Überschusse. Bei Gegenwart von Morphin ist die Mischung grau und setzt Mercurooxyd ab. Morphinharn giebt weder mit Jodjodkalium eine bleibende Trübung, noch trübt er sich, mit ein Paar Tropfen Schwefelsäure angesäuert, nach Zumischung eines gleichen Volums Pikrinsäurelösung. Zur quantitativen Bestimmung mufs mindestens $\frac{1}{2}$ l Harn zur Verwendung kommen. Man versetzt denselben mit 1 g Oxalsäure, filtriert eine Stunde später, dampft das Filtrat bis auf 4 bis 5 ccm Rückstand ein, mischt diesen mit 4 g Kalkhydrat, extrahiert mit 20 bis 30 ccm Wasser, dampft den Auszug bis auf 5 ccm ein und versetzt ihn mit 3 bis 4 ccm Salmiaklösung. Wenn sich nach einem Tage nichts Sichtliches oder Greifbares abgeschieden haben sollte, so mufs die Flüssigkeit mit Amylalkohol ausgeschieden werden etc.

Dafs der gröfsere Teil des Morphins in die Fäces übergeht, ist eine bekannte Sache. (Pharm. Centralh. **23.** 344—45. 27. Juli.)

Darstellung von Labessenz aus frischen Labmagen, von J. Nessler. Ein frischer Labmagen wird in möglichst kleine Stückchen zerschnitten, dann werden 2 l Wasser, in welchem vorher 100 g Kochsalz gelöst wurden, darauf gegossen und gut umgeschüttelt. Nach 12 Stunden werden 200 ccm 90 gradiger Weingeist zugesetzt und das Ganze unter öfterem Umrühren 3 Wochen in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen, dann abgegossen und in die Flüssigkeit soviel Fliefspapier gebracht, dafs dieses eben damit bedeckt ist*. Nach mehreren Wochen, während welcher das Gefäfs gut geschlossen bleiben mufs, wird die Labessenz in Flaschen abgezogen und aufbewahrt. Eine solche Flüssigkeit, welche in einer stehenden, aber gut verkorkten Flasche im Laboratorium stehen blieb, hatte während zwei Jahren in ihrer Wirksamkeit nur von 1 : 6000 zu 1 : 5450 abgenommen. Zu bemerken ist noch, dafs mit Brunnenwasser eine weniger wirksame Essenz erhalten wird als mit destilliertem Wasser und mit Regenwasser. (Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung **12**; Pharm. Centralh. **23.** 346 bis 347. 27. Juli.)

Prüfung von Thymianöl auf Thymolgehalt, von H. Hager. Nach Angabe im Ergänzungsbande zum Handbuche der pharm. Praxis von Hager wird der Thymolgehalt des Thymianöles optisch erkannt. Auf einem Objektglase breitet man einen halben Tropfen des Thymianöles mittels eines kleinen Korkes in sehr dünner Lage aus, den Kork von der Mitte des Fleckes abhebend, so dafs eine Fläche von 4 bis 5 qcm davon bedeckt ist. Im Verlaufe von 3 bis 4 Minuten bilden sich im Mittelfelde der Fläche (wo der Kork abgehoben ist) mit blofsem Auge erkennbare, dicht aneinander lagernde Thymolkörperchen, während der das Mittelfeld umgebende Teil bis zum etwas erhabenen Rande der öligen Fläche klar und frei von jenen Körperchen erscheint. Einige Minuten später treten diese, aber in geringerer Zahl oder weniger dicht aneinander gelagert, auch in diesem Teile auf. Unter dem Mikroskop alsdann bei 50- bis 100facher Vergröfserung betrachtet, erscheinen die Körperchen, tiefe Schatten werfend, amorph, aber nach 1 bis 2 Stunden läfst sich ihre krystallinische Struktur mikroskopisch leicht erkennen. Das Thymianöl ist gut, wenn die Körperchen im Mittelfelde, mit nacktem Auge betrachtet, dicht nebeneinander oder aneinander gelagert erscheinen. Bei 100 facher Vergröfserung liegen sie in Entfernungen von $\frac{1}{2}$ bis 1 cm voneinander, sind von verschiedener Gröfse und hier und da mehrere aufeinander geschichtet.

Die Prüfung und die Bestimmung des Thymolgehaltes, welcher 40 bis 50 p. c. betragen soll, mittels Ausschüttelns mit Natronlauge ist umständlich und unsicher, insofern das Thymol (Thymiansäure) nur sehr schwer und nur teilweise in die Natronlauge übergeht. Gerrard prüfte in dieser Weise acht Proben Thymianöl und konnte kein Thymol erlangen (Pharm. Journ. and

---

* Bei Zusatz von Fliefspapier scheidet sich der Schleim in wenigen Tagen, beim Stehenlassen ohne Fliefspapier in einigen Wochen zum grofsen Teile ab, die Flüssigkeit wird dünnflüssig und verteilt sich dann unzweifelhaft viel leichter in der Milch.

Transact. 1878. 646). Um den Thymolgehalt des Öles zu bestimmen, mufs man ein Quantum aus einer Retorte destillieren und das bis 220° C. Übergehende sammeln, den Rückstand aber, welcher das Thymol enthält, mit heifser Natronlauge behandeln etc.

Eine weitere Prüfung auf genügenden Thymolgehalt ist folgende:

Wird 1 Volum des farblosen Thymianöles mit 3 Volumen Äther (0,728 spez. Gewicht) gemischt und dann mit ca. $^1/_2$ Volum konzentrierter Schwefelsäure nur tropfenweise, um zu starke Erhitzung zu vermeiden, versetzt, so erfolgt nach dem Schütteln eine gelblichrote Flüssigkeit, welche sich in der Ruhe schnell in zwei gleich grofse Schichten scheidet, von denen die leichtere farblos oder wenig gefärbt, die untere schwerere rot, ins Blutrote übergehend, erscheint. Enthält das Öl wenig Thymol, so geht unter denselben Verhältnissen die Scheidung langsamer vor sich, die untere Flüssigkeitsschicht beträgt meist etwas mehr als die Hälfte und ist je nach dem minderen Thymolgehalte des Öles blafsgelb bis gelb bis rötlichgelb, aber nicht rot. (Pharm. Centralh. **23**. 308. 6. Juli.)

Patente: R. A. Fischer, Philadelphia. *Neutrale Verbindungen von Aluminium- und Zinksulfat für die Papierfabrikation.* Auflösen von Zinkoxyd in einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde bis zur Neutralität. (E. P. 170. 14. Jan. 1880.) — J. B. Freemann, London. *Darstellung von Zinkweifs.* Zerdrückung unter besonders schweren Mühlsteinen. (E. P. 5121. 13. Dez. 1879.) — J. M. Gaan, Liverpool. *Fabrikation von Spiritus und gegorenen Getränken.* Maismehl wird durch Digestion mit Schwefelsäure in Glykose verwandelt und diese durch Hefe in Gärung gebracht. Als Hefenahrung dient ein Gemenge von Kaliumphosphat, Kaliumcarbonat, Kaliumsilicat, Ammoniumtartrat, Eisenvitriol. (E. P. 512. 5. Febr. 1880.) — J. Garnier, Paris. *Fabrikation von Nickellegierungen.* Beseitigung der Sprödigkeit des gegossenen reinen Nickels durch Zusatz von Phosphor. (E. P. 3009. 21. Juli 1880.) — A. Gawalowski, Trabitsch und Franz Teichmann. *Raffinieren von Zuckersaft, Muscovade und Syrup.* Mischen des erwärmten Zuckersaftes mit 0,2 bis 0,5 p. c. Aluminiumphosphat. Darstellung desselben aus Spodium. (E. P. 861. 27. Febr. 1880). — H. Gerner, Newyork. *Behandlung von Kautschuk, Guttapercha* und dgl. Zusatz von Kupfer vor dem Vulkanisieren. (E. Pat. 47. 6. Jan. 1880). — G. Th. Glover, Belfast. *Fabrikation von Ammoniak.* Glühen von Kohle in einer Atmosphäre von stickstoffreichen Ofengasen, Wasserdampf und Salzsäure. (E. P. 1890. 8. Mai 1880). — P. Gondolo, Paris. *Verfahren zur Extraktion des Tannins.* Extraktion der Rinden etc. mit Wasser, welches Natriumsulfit oder -disulfit gelöst enthält. (D. P. 12876. 23. April 1880). — Th. H. Gray, London. *Neuerungen in der Behandlung von Ölen für die Zwecke der Lack- und Firnisbereitung.* Einleiten von komprimierter heifser Luft, Erhitzen des Öles auf 120° und dann auf 205°, worauf sich das Öl plötzlich verdickt. (D. P. 12825. 10. Jan. 1880). — H. Günther, Berlin. *Neuerungen in dem Verfahren zur Herstellung schwarzer Buchdruckfarben.* Kochen des bei der Anthracendarstellung bleibenden schweren Teeröles mit 10 p. c. Kupferchlorid und Zusatz von etwas fettsaurem Anilinviolett. (D. P. 11930. 8. Mai 1880). — H. Veitch Haig, Cameron Bridge, Schottland. *Fabrikation von Hefe.* Einmaischen von Hopfen und Quassiaschnitzeln mit Malz, Gären der Maische bei 26°, Zusatz von Natriumdicarbonat und später von Roggen und Malz. (E. P. 5106. 13. Dez. 1879). — V. Hänig, Dresden, und O. Reinhard, Loschwitz. *Extraktionsapparat mit Rückflufskühlung.* Im oberen Teile des Apparates befindet sich der zu extrahierende Stoff, im unteren die extrahierende Flüssigkeit (s. **79**. 686.) (D. P. 10771. 10. Febr. 1880; Zusatz zu 6737. 11. Aug. 1878). — Hellhoff, Berlin. *Herstellung von Sprengstoffen durch direkte Nitrierung der rohen Teeröle.* Wiederholte Behandlung des rohen Teeröles mit Salpetersäure und nachher Zusatz von Chloraten oder Nitraten. (D. Pat. 12122. 3. Juni 1880). — W. Arthur Hills, Saltney. *Bereitung von Tricalcium- und Dicalciumphosphat.* Zersetzung des Calciumthiosulfates (aus Sodarückständen) durch Natriumphosphat und Gewinnung des Natriumthiosulfates durch Krystallisation. (E. P. 1512. 13. April 1880). — E. N. Horsford, Cambridge, Massachus., Ver.-St. *Pulverförmige Präparate von Phosphorsäure zur Fabrikation von Backpulver.* Stärkemehl wird mit konzentrierter Phosphorsäure gemischt, getrocknet und gepulvert und dann mit einem trockenen Alkalicarbonat vermischt. (E. P. 2875. 12. Juli 1880). — Ch. Humfrey, Chester. *Zersetzung gewisser Kalium- und Natriumsalze.* Die Zersetzung von Natriumaluminat oder Trinatriumphosphat wird durch schweflige Säure bewirkt. (E. P. 1921. 11. Mai 1880). — E. Jacobsen, Berlin. *Darstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd* neben organischen Säurechloriden, Säureanhydriden etc. aus Benzotrichlorid, resp. Dichlorid mittels gewisser Metalle, Metalloxyde und Metallsalze. (D. P. 13128. 25. Mai 1880.) — S. Jaroslawski, Berlin. *Apparat zur Wegschaffung übelriechender Dämpfe,* welche beim Kochen tierischer Abfälle entstehen. Absaugen der Dämpfe durch eine Wasserstrahlpumpe. (D. P. 13426. 29. Juli 1880). — J. W. Klinghammer, Braunschweig. *Darstellung von Zuckerkalk aus Melassekalk* unter Anwendung von

Paraffinöl, Schieferöl und anderen unverseifbaren Ölen von hohem Siedepunkte. (D. P. 11365. 28. Februar 1880).

Inhalt: Berthelot und Ogier, Spez. Wärme des Essigsäuredampfes 580. — Berthelot und Vieille, Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in Gasgemengen 580; Über die variable Periode, welche der Detonation vorausgeht 580. — Domac, J., Einwirk. der Unterchlorsäure auf Hexylen 584. — Duisberg, C., Acetessigester 586. — Fischer, R. A., Neutrale Verbb. von Aluminium- und Zinksulfat für die Papierfabrikation 591. — Freemann, J. B., Darstellung von Zinkweiſs 591. — Gaan, J. M., Fabrikation von Spiritus 591. — Garnier, J., Fabrikat. von Nickellegierungen 591. — Garzarolli-Thurnlackh, K., Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde 587. — Gawalowski, A., Trabitsch und F. Teichmann, Raffinieren von Zuckersaft etc. 591. — Gerner, H., Behandlung von Kautschuk etc. 591. — Glover, G. Th., Fabrikat. von Ammoniak 591. — Gondolo, P., Extraktion des Tannins 591. — Gray, Th. H., Lack- und Firnisbereitung 591. — Günther, H., Darstellung von schwarzen Buchdruckfarben 591. — Hänig, V., Extraktionsapparat mit Rückfluſskühlung 591. — Hager, H., Erkennung von Morphinharn 590; Prüfung von Thymianöl auf Thymolgehalt 590. — Haig, H. V., Fabrikation von Hefe 591. — Haller, A., Cyanverbb. mit saurer Reaktion 584. — Haller, A., und A. Held, Darstellung des Acetylcyanessigäthers und einige Metallderivate desselben 586. — Hecht, O., Krystallwassergehalt und Löslichkeitskurve des buttersauren Calciums 584. — Hellhoff, Darstellung von Sprengstoffen 591. — Hills, W. A., Bereitung von Tricalcium- und Dicalciumphosphat 591. — Horsford, E. N., Pulverförmige Präparate von Phosphorsäure zur Fabrikation von Backpulver 591. — Humfrey, Ch., Zersetzung gewisser Kalium- und Natriumsalze 591. — Jacobsen, E., Darstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd 591. — Jaroslawski, Apparat zur Wegschaffung übelriechender Dämpfe 591. — Joannis, Bildungswärme von Palladiumverbb. 582. — Klinghammer, J. W., Darstellung von Zuckerkalk aus Melassekalk 591. — Landolt, H., Molekularrefraktion flüssiger organ. Verbb. 584. — Leidie, E., Löslichkeitskurven der Weinsäurevarietäten 585. — Lemoine, G., Theorie des chemischen Gleichgewichtes 582. — Morris, J., Einfl. der Masse auf chem. Umsetzungen 582. — Nessler, J., Darstellung von Labessenz aus frischen Labmagen 590. — Perkin, W. H., Rotationsvermögen chem. Substanzen 578. — Pictet, A., Äther der Rechtsweinsäure 586. — Tommasi, D., Chem. Arbeit der galvanischen Säule 577. — Troost, L., Zusammendrückbarkeit der Elemente und der daraus entstehenden Verbb. 578; Äquivalent der Phosphorjodide 579. — Würtz, A., Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf die Pyridinbasen und Chinolin 588.

ANZEIGEN.

Verlag von **Friedrich Vieweg** und **Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Kurzes Lehrbuch der Chemie

nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft

von

H. E. Roscoe und **Carl Schorlemmer.**

Siebente verbesserte Auflage.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spektraltafel.
gr. 8. geh. Preis 5 Mark 50 Pf.

Gut erhaltenes

Chemisches Centralblatt,

alle 3 Serien vollständig bis zum Jahr 1879, preiswürdig zu verkaufen bei

Frau Prof. **Buchheim,** Gieſsen.

Leim-Gesuch.

Wir suchen eine Verbindung behufs **regelmäſsiger Lieferung** eines **reellen,** möglichst **„Säure freien“** Leimes für unsere **Kartonfabrik.**

S. D. Perl & Sohn, Berlin N. O.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 38. **Chemisches Central-Blatt.** 20. Septbr. 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Jul. Wortmann, *Untersuchungen über das diastatische Ferment der Bakterien.* Über die Ernährungsverhältnisse der Bakterien müssen auf Grund der bisherigen Versuche folgende Punkte auseinander gehalten werden: 1. Aufser den nötigen Aschenbestandteilen, die in jedem Falle vorhanden sein müssen, kann Eiweifs, sowohl fest als gelöst, als Stickstoff- und zugleich als Kohlenstoffquelle dienen. 2. Der Stickstoff kann als Ammoniaksalz aufgenommen werden und der Kohlenstoff als Zucker. 3. Der Stickstoff kann als Ammoniaksalz, der Kohlenstoff in Form einer anderen (aber nicht jeder beliebigen) organischen Verbindung, beide zugleich z. B. in Form von weinsaurem Ammoniak aufgenommen werden. Vf. hat Versuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob die Bakterien auch befähigt sind, ihren Bedarf an Kohlenstoff auch aus der Stärke zu beziehen. Durch die Resultate der Versuche ist diese Frage in bejahendem Sinne zu beantworten, und zugleich hat sich gezeigt, dafs die dabei auftretenden Lösungserscheinungen der angewandten festen Stärke genau in derselben Weise vor sich gehen, wie wenn Diastase auf Speichel oder Stärkekörner einwirkt. Die Stärkekörner verhalten sich aber in dieser Beziehung nicht gleich, indem einige leichter, andere schwieriger gelöst werden. Am schwierigsten wird die Kartoffelstärke angegriffen. Die Geschwindigkeit, mit welcher eine Stärkesorte von einem wie ein Ferment wirkenden Agens gelöst wird, steht in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrer Dichtigkeit. Die Versuche haben ferner die beachtenswerte Thatsache ergeben, dafs die Bakterien ihren Einflufs auf die Stärke nur dann ausüben, wenn ihnen aufser derselben keine andere benutzbare Kohlenstoffverbindung zu Gebote steht. So lange z. B. auch nur noch eine Spur von Weinsäure neben der Stärke vorhanden ist, wird letztere von den Bakterien nicht im mindesten angegriffen. Nach dem Verschwinden jener leichter aufnehmbaren Verbindung aber werden an der Stärke sofort die Erscheinungen der Lösung sichtbar. Diese Wirkung tritt indes nur dann ein, wenn die Gegenwart der atmosphärischen Luft nicht ausgeschlossen ist. Die Ursache dieser lösenden Wirkung der Bakterien auf Stärke liegt in einem von denselben zu diesem Zwecke ausgeschiedenen Ferment, welches wie die Diastase durch Alkohol fällbar ist. Dieses Ferment wird aber von den Bakterien nur dann ausgesondert, wenn ihnen aufser der Stärke keine andere benutzbare Kohlenstoffquelle zu Gebote steht. Das Ferment wirkt nur diastatisch, d. h. es wandelt die Stärke in eine Kupferoxyd reduzierende Zuckerart um; es wirkt nicht peptonisierend. Es ist an sich im stande, auch bei Sauerstoffabwesenheit seinen Einflufs auf die Stärke geltend zu machen. Es wird auch in neutralen, stärkehaltigen Lösungen von den Bakterien abgesondert und äufsert auch unter diesen Bedingungen seine Wirkung. In schwach sauren Lösungen wird die Wirkung des Fermentes beschleunigt. Hieran knüpft Vf. Erörterungen über die Ernährungsvorgänge der Bakterien, worauf verwiesen sei. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 287—329. Juni. Strafsburg.)

Gustav Le Bon, Über die *Eigenschaften der Antiseptica und die flüchtigen Produkte der Fäulnis.* Die Untersuchungen über das glycerinborsaure Calcium und Natrium, welche der Vf. vor kurzem (S. 569) publiziert hat, haben zu weiteren Resultaten über

die Wirkungsweise der Antiseptica geführt, worüber in der vorliegenden Abhandlung berichtet wird.

Das Desinfektionsvermögen irgend eines Antisepticums wird um so geringer, je weiter die Fäulnis vorgeschritten ist. Wenn man als normale Flüssigkeit eine wässerige Lösung nimmt, die $^1/_{10}$ ihres Gewichtes gehacktes Fleisch enthält, so stöfst diese von dem ersten Tage der Fäulnis an einen sehr fauligen Geruch aus, welcher aber durch eine relativ sehr geringe Menge des Antisepticums beseitigt wird. Nach zwei Monaten etwa haben sich neue Körper von eigenartigem Geruche entwickelt, welche sich durch mindestens die doppelte Menge des Antisepticums beseitigen lassen. Um die antiseptische Kraft zu messen, ging man von einem bestimmten Gewichte der obigen normalen Lösung aus und fand, dafs die kräftigsten Desinfektionsmittel das Kaliumpermanganat, der Chlorkalk, der mit Essigsäure versetzte Eisenvitriol, die Carbolsäure und die genannten glycerinborsauren Salze sind. Um z. B. 10 ccm Normallösung zu desinfizieren, braucht man 500 ccm Wasser, gesättigt mit Salicylsäure, 80 ccm einer gesättigten Carbolsäurelösung, 80 ccm einer Lösung, die 10 p. c. glycerinborsaures Natrium enthält und nur einige Tropfen einer einprozentigen Permanganatlösung. Zwischen der desinfizierenden Wirkung eines Antisepticums und seiner Einwirkung auf Mikrobien besteht kein Parallelismus. Das Kaliumpermanganat, welches eines der besten Desinfektionsmittel ist, übt keine Wirkung auf jene aus. Alkohol dagegen, welcher ihre Entwickelung mit der Länge der Zeit hemmt, wirkt nur in sehr geringer Weise desinfizierend auf faulende Substanzen. Es besteht ferner kein Parallelismus zwischen dem Vermögen, den Eintritt der Fäulnis zu verhüten und dieselbe, nachdem sie begonnen hat, anzuhalten. Alkohol und Carbolsäure, welche so vorzügliche Konservierungsmittel sind, üben auf die einmal begonnene Fäulnis nur eine äufserst schwache Wirkung, und wenn die Carbolsäure in der Chirurgie von so aufserordentlichem Nutzen ist, so verdankt sie dies einzig und allein ihrer präventiven Wirkung. Mit Ausnahme weniger Körper, welche unzweifelhaft giftige sind, wie z. B. Quecksilberchlorid, üben die meisten Antiseptica, und besonders die Carbolsäure, eine schwache Wirkung auf Bakterien. Mischt man 10 ccm der obigen Normallösung mit 50 oder 100 ccm einer gesättigten wässerigen Carbolsäurelösung, so werden die gröfsten Bakterien bewegungslos, die kleineren aber bleiben lebend und vermehren sich. Der Vf. besitzt Carbolsäurelösungen, welche vier Monate alt und reich an Bakterien sind. Er hält sogar die Carbolsäure für eine der geeignetsten Substanzen, um Bakterien lange Zeit hindurch lebend zu erhalten.

Die Untersuchungen mit Kadaveralkaloiden konnten nicht zur Lösung der Frage dienen, ob die flüchtigen Alkaloide, welche bei der Fäulnis den Geruch geben, giftig sind; denn diese Versuche wurden im allgemeinen so ausgeführt, dafs man in den Organismus Fäulnisprodukte brachte, welche Bakterien enthielten, wo dann die letzteren wohl die beobachteten Wirkungen veranlassen konnten. Der Vf. verfuhr einfach so, dafs er Frösche in ein Gefäfs brachte, auf dessen Boden eine dünne Schicht der obigen Normallösung befindlich war. Unter diesen Bedingungen beobachtete man, dafs beim Beginne der Fäulnis die stark riechende und von Bakterien wimmelnde Flüssigkeit, von der man weifs, dafs sie, unter die Haut gespritzt, höchst giftig wirkt, keinen wahrnehmbaren Einflufs auf die Tiere übte, welche die aus ihr sich entwickelnden Gase atmeten. Dagegen wurden die Frösche in wenigen Minuten getötet, wenn man sie in ein Gefäfs brachte, welches eine zwei Monate alte Flüssigkeit enthielt, von der man weifs, dafs sie keine giftigen Wirkungen mehr besitzt. Es besteht durchaus kein Parallelismus zwischen der giftigen Wirkung eines faulenden Körpers und der der flüchtigen Produkte, welche sich daraus entwickeln. Beide Eigenschaften scheinen sogar in umgekehrtem Verhältnisse zu stehen.

Die sehr geringe Menge von Produkten einer vorgeschrittenen Fäulnis, welche nötig ist, um ein Tier durch Beimengung zu der Atmungsluft zu töten, zeigt die aufserordentliche Giftigkeit dieser flüchtigen Alkaloide. Unfreiwillige Beobachtungen an Personen, die sich während der Versuche im Laboratorium befanden, sowie an sich selbst, haben dem Vf. gezeigt, dafs diese Alkaloide auch auf den Menschen giftig wirken. Sie werden hierin nur von wenig anderen Körpern, wie z. B. dem Nikotin, der Blausäure und dem neuen Alkaloid, welches der Vf. aus dem Tabak extrahiert hat, übertroffen. Aus diesen Versuchen erklären sich die schlimmen Erfahrungen, welche man von je her beim Ausgraben von Leichen gemacht hat; sie zeigen zugleich, dafs die Atmosphäre von Friedhöfen trotz ihres geringen Gehaltes an Mikrobien sehr gefahrvoll sein kann. (C. r. **95**. 259 bis 262. [31.*] Juli.)

M. Nencki, *Zur Geschichte der basischen Fäulnisprodukte.* Der Vf. teilt mit, dafs von den beiden Basen, welche A. Gautier und A. Étard (S. 506 und 507) unter den Fäulnisprodukten des Fischfleisches gefunden haben, die zweite, für welche die Genannten die Formel $C_8H_{13}N$ als wahrscheinlich aufstellen, obgleich ihre Analyse besser mit der Formel $C_8H_{11}N$ übereinstimmt, bereits von ihm (Vf.) vor sechs Jahren dargestellt und

analysiert worden ist. Da die hierauf bezügliche Arbeit in keiner chemischen Zeitschrift, sondern als akademische Festschrift gedruckt wurde, so teilt der Vf. aus dieser Schrift das Diesbezügliche mit. Es ergiebt sich daraus, daſs er der Erste war, der die Base, die jetzt als Ptomaïn bezeichnet wird, in reinem Zustande dargestellt und nachgewiesen hat, daſs sie mit dem Aldehydcollidin isomer ist. Er war damals und ist auch heute noch der Ansicht, daſs dieses Alkaloid eine aromatische Base, wahrscheinlich ein Isophenyläthylamin, $C_6H_5—CH<^{CH_3}_{NH_2}$, ist, welches möglichenfalls bei der Fäulnis aus dem Tyrosin nach der Gleichung $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_{11}N + CO_2 + O$ entsteht. Die andere Base, welche Gautier und Étard als dem Parvolin isomer bezeichnen, hat wahrscheinlich die Formel $C_9H_{11}N$, und beide Basen würden in nahem Verhältnisse zu Skatol und Indol stehen. (J. prakt. Chem. **26.** 47—52. 12. Aug. [Juni.] Bern.)

Max Singer, *Beiträge zur näheren Kenntnis der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe.* Läſst man auf Holz oder verholzte Gewebe überhaupt kochendes Wasser einwirken, so ist man auf solche Weise im stande, mehrere Körper aus denselben zu extrahieren und durch eine verschieden lange Dauer dieses Verfahrens voneinander zu trennen. Dieselben sind:

1. Ein durch die charakteristischen Holzstoffreaktionen (schwefelsaures Anilin, Phloroglucin, Indol, Pyrrol etc. mit den entsprechenden Säuren) und einen aus dem eingedampften Extrakte sich entwickelnden Vanillingeruche gekennzeichneter Körper, welcher nach $1^1/_2$ monatlicher, täglich zehnstündiger Einwirkung des kochenden Wassers auf das Holz noch nicht soweit aus demselben entfernt wurde, daſs eine bedeutende Verminderung der durch ihn verursachten Holzstoffreaktionen weder im Extrakte, noch im rückständigen Holze merklich war. Nun lehrte die Untersuchung, daſs reines Vanillin, mit den Holzstoffreagenzien zusammengebracht, die für die Verholzung charakteristischen Färbungen erzeugt, daſs es ferner ebenso wie der in den verholzten Geweben enthaltene Stoff von heiſsem Wasser, Natronlauge und Alkohol leicht gelöst und durch Erhitzung bei derselben Temperatur wie jener zerstört werde. Diese Übereinstimmung lieſs erkennen, daſs der fragliche Körper mit dem Vanillin identisch, daſs somit letzteres im Pflanzenreiche von auſserordentlicher Verbreitung ist.

2. Ein mit dem Gemenge von chlorsaurem Kali, Phenol und Salzsäure sich bald mehr, bald weniger himmelblau färbender Körper, der nach ca. 18 tägigem Kochen im Extrakte ebenso wie im rückständigen Holze nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Aus der Übereinstimmung, welche zwischen der durch das obige Reagens im verholzten Gewebe und in reinem Coniferin hervorgerufenen Färbung besteht, resultiert die auch schon von anderer Seite (Tiemann und Haarmann, Tangl, v. Höhnel) ausgesprochene Vermutung, daſs jener Körper Coniferin sei.

3. Eine aus dem wässerigen Extrakte durch Alkohol gefällte Gummiart, welche amorph, in Wasser leicht löslich und schäumend, sich von dem „Holzgummi“ Thomson's durch das Aussehen, die verschiedene Löslichkeit in Wasser und durch das reichliche Auftreten im Fichtenholze unterscheidet. Die Verbreitung des von Thomson entdeckten Holzgummis ist nach des Vf's. Untersuchungen nicht auf das Holz allein beschränkt, sondern dasselbe bildet einen konstanten Bestandteil der verholzten Gewebe.

4. Ein von Salzsäure gelb gefärbter, schon nach wenigen Tagen aus dem Holze extrahierbarer Körper, dessen chemische Natur unaufgeklärt ist.

In welcher Beziehung diese Körper zu dem hypothetischen Lignin stehen, kann auf grund der gemachten Untersuchungen nicht entschieden werden. Allein die Art und Weise, wie sich dieselben einer nach dem anderen aus dem Holze durch Wasser entfernen lieſsen, macht es wahrscheinlich, daſs das, was man Lignin nennt, ein Gemenge von mehreren chemischen Individuen darstellt. (Monatsh. für Chem. **3.** 395—410. Juni. [4. Mai.] Wien, pflanzenphysiol. Institut.)

P. T. Cleve, Über die *Choloidansäure.* Schon im Jahre 1844 haben Theyer und Schlosser durch Oxydation der Galle mit Salpetersäure eine Säure mit 58,88—58,81 C und 7,82—7,73 H erhalten, deren Silbersalz die Zusammensetzung 29,58 C, 3,55 H und 49,02 Ag besaſs. Das Verhältnis von Ag : C ist 3 : 16,3 und in der Säure C : H : O = 16,45 : 26,25 : 7. Die Formel $C_{17}H_{25}O_7$ verlangt 59,82 C, 7,33 H in der Säure und 48,94 Ag im Silbersalze. Die Formel $C_{16}H_{26}O_7$ verlangt 58,18 C, 7,88 H und im Silbersalze 49,77 Ag.

Redtenbacher (Ann. **57.** 160) scheint dieselbe Säure erhalten zu haben, welcher er den Namen Choloidansäure giebt. Er erhielt bei der Analyse 58,12—57,83 C, 7,62—7,25 H und leitete daraus die Formel $C_{16}H_{24}O_7$, welche 58,54 C und 7,32 H verlangt, ab. Die Analyse der Salze ergab abweichende Resultate wegen der Schwierigkeit, Salze von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Später analysierte Latschinoff (**79.** 662) die Säure und fand im Mittel 59,96 C und 8,20 H. Er betrachtet sie als einbasisch und giebt

ihr die Formel $C_{10}H_{16}O_4$, welches die der Camphersäure ist; deshalb nannte er sie Cholecamphersäure. Die Formel, welche TAPPEINER seiner Cholansäure giebt, ist $C_{20}H_{28}O_6$ oder $2C_{10}H_{16}O_4 - 2H_2O$. LATSCHINOFF, welcher die Cholansäure in Choloidansäure umwandelte, und umgekehrt, betrachtet erstere als das Anhydrid der Cholecamphersäure. Nach den Untersuchungen des Vf's. (**81.** 72) ist es wahrscheinlich, daſs die Cholansäure die Zusammensetzung $C_{24}H_{36}O_7$ hat, und daſs sie dann allerdings nicht das Anhydrid der Choloidansäure sein kann. Es ist daher von Wichtigkeit, die Konstitution der Choloidansäure festzustellen. Die Darstellung derselben ist wegen der geringen Ausbeute schwierig. Durch Oxydation von etwa 1 kg Cholalsäure konnten nur einige Gramm erhalten werden. Der gröſsere Teil wandelte sich in Oxalsäure und in Cholesterinsäure um. Der Vf. behandelte die zähe Masse, welche bei der Oxydation der Cholalsäure entsteht, mit verdünnter Essigsäure, welche ein weiſses Pulver hinterlieſs. Dieses wurde in Barytwasser gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Es wurde eine Säure erhalten, die sich durch Umkrystallisieren aus Essigsäure reinigen lieſs. Ihre Analyse ergab die Zusammensetzung der Cholansäure, $C_{24}H_{36}O_7$, nämlich 65,60 C und 8,22 H (ber. 66,06 C und 8,25 H). Die folgenden Fraktionen ergaben weniger Kohlenstoff und Wasserstoff. Es ist hierdurch nachgewiesen, daſs bei der Oxydation von Cholalsäure durch Salpetersäure Cholansäure entsteht. Die in Essigsäure sehr löslichen Fraktionen lieſsen sich aus siedendem Wasser krystallisieren. Beim Erkalten wurden dünne, biegsame Nadeln erhalten, welche alle Eigenschaften der Choloidansäure von REDTENBACHER besaſsen. Dieselben wurden zu wiederholten Malen aus siedendem Wasser umkrystallisiert und sechs Fraktionen analysiert. Im Mittel erhielt man 59,41 C und 7,31 H für $C_{17}H_{25}O_7$ (ber. 59,82 C und 7,33 H). Der Wasserstoffgehalt ist um etwa 1 p. c. geringer, als ihn LATSCHINOFF fand. Aus diesem Grunde vermag der Vf. die Formel der Cholecamphersäure nicht zu bestätigen und behält den von REDTENBACHER gegebenen Namen bei. Das Bleisalz und Silbersalz wurde analysiert.

Aus diesen Untersuchungen, welche der Vf. wegen Mangel an Material nicht weiter fortsetzen kann, scheint hervorzugehen: 1. daſs die Choloidansäure wahrscheinlich die Formel $C_{17}H_{25}O_7$ hat; 2. daſs sie nicht isomer mit der Camphersäure ist; 3. daſs sie nicht als das Hydrat der Cholansäure angesehen werden kann. Wenn LATSCHINOFF aus seiner Cholecamphersäure Cholansäure erhalten konnte, so erklärt sich das vielleicht aus der Gegenwart von Cholansäure in seiner Cholecamphersäure, denn jene entsteht, wie Vf. oben gezeigt hat, bei der Oxydation der Cholalsäure mittels Salpetersäure.

Die in Wasser wenig löslichen Fraktionen zwischen der Cholansäure und der Choloidansäure wurden mit Salpetersäure erhitzt, in der Absicht, Choloidansäure zu erhalten. Der Angriff ist langsam, selbst bei fortgesetztem Sieden. Das Reaktionsprodukt, mit siedendem Wasser behandelt, lieferte keine Choloidansäure, sondern durch Krystallisation aus Eisessig eine sehr wenig lösliche, in biegsamen Nadeln krystallisierende Säure von der Formel $C_{16}H_{24}O_7$. Diese differiert nur um CH von der Choloidansäure, ist sehr wenig in siedendem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen nur in sehr geringer Menge ab.

Durch Oxydation der Cholansäure mit Salpetersäure erhielt TAPPEINER eine Säure, welche er als identisch mit der Choloidansäure ansieht: 58,69 C, 7,54 H, 33,77 O. Der Vf. fand Zahlen, welche hiermit fast genau übereinstimmten. Er oxydierte reine Cholansäure durch Salpetersäure, was selbst beim Sieden sehr langsam geschieht. Das aus Essigsäure umkrystallisierte Produkt ergab 58,27 C und 7,37 H. Es ist hierdurch bewiesen, daſs die Cholansäure bei der Oxydation mit Salpetersäure eine weniger lösliche Säure als die Choloidansäure giebt, welche die Zusammensetzung $C_{16}H_{24}O_7$ hat. Diese Formel wurde durch die Analyse des Blei- und des Silbersalzes bestätigt.

Die Bilinsäure (**79.** 526) verhält sich gegen Salpetersäure anders als die Cholansäure. Sie löst sich darin mit Leichtigkeit und giebt beim Erwärmen eine lebhafte Reaktion unter Entwickelung roter Dämpfe. Setzt man Wasser hinzu, so scheiden sich nur einige ölige Tropfen ab. Der gröſste Teil der Oxydationsprodukte bleibt in Lösung. Das Hauptprodukt der Reaktion ist wahrscheinlich Cholesterinsäure. (Bull. Par. **38.** 131—36. 5. August).

J. W. Runeberg, *Zur Frage der Filtration von Eiweiſslösungen durch tierische Membranen.* (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 508—27. Aug. Leipzig, HOFMANN's Lab.)

Th. Weyl und **H. Zeitler,** Über die *saure Reaktion des thätigen Muskels* und über die *Rolle der Phosphorsäure beim Muskeltetanus.* (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 557—65. Aug. [Ende Juni.] Erlangen.)

W. Klinkenberg, Über die *Nucleïne.* Die Untersuchungen der Nucleïne verschiedenen Ursprunges haben bezüglich der quantitativen Zusammensetzung ziemlich abweichende Resultate ergeben. Um festzustellen, ob die in den Futtermitteln enthaltenen Nucleïne mit einander identisch sind, oder ob sie ebenfalls eine verschiedene quantitative

Zusammensetzung besitzen, hat Vf. in mehreren derselben sowohl den Nucleïnstickstoff als auch den Nucleïnphosphor und Schwefel bestimmt und aus den erhaltenen Zahlen das Verhältnis des Phosphors zum Stickstoff und Schwefel berechnet. Es wurde untersucht: A. Mohnkuchen, B. Erdnufskuchen. C. Rapskuchen, D. amerikanischer Baumwollsamen, E. Fleischfuttermehl I, F. Fleischfuttermehl II, G. Palmkuchen.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
Nucleïn-N	0,706	0,345	0,664	0,583	0,259	0,417	0,622
Nucleïn-P	0,0707	0,0360	0,0075	0,0630	0,0307	0,0530	0,0344
Nucleïn-S	0,172	0,0871	0,167	—	0,0681	0,0873	0,104

Berechnet man aus den erhaltenen Resultaten, wieviel Gewichtsteile Stickstoff und Schwefel auf einen Gewichtsteil Phosphor kommen, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
Sticksoff	9,99	9,56	9,82	9,25	8,44	7,87	18,08
Schwefel	2,43	2,41	2,47	—	2,21	1,65	3,02

Bei A—D findet nahezu Übereinstimmung statt, und es läfst sich wohl daraus schliefsen, dafs diese Nucleïne identisch sind. In ihnen ist das Verhältnis von P : N : S annähernd gleich 2 : 19 : 5. Ein durchaus abweichendes Resultat ergiebt das Palmkuchennucleïn. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 566—71. Aug. [7. Juli.])

Stutzer, Über das *Vorkommen von Nucleïn in den Schimmelpilzen und in der Hefe.* Vor einigen Jahren hat der Vf. eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, welche unter anderem ergaben, dafs die Schimmelpilze aus verhältnismäfsig einfach zusammengesetzten Verbindungen, carboxylierten und hydroxylierten Kohlenwasserstoffen, Ammoniak, Phosphorsäure und Schwefelsäure ihre Zellen aufbauen und Kohlehydrate, Fette und kompliziert zusammengesetzte stickstoffhaltige Stoffe daraus bilden können. Es war von Interesse zu untersuchen, ob die letzteren neben Eiweifs und Amiden etc. auch Nucleïn enthalten, welches bekanntlich in der Hefe und in anderen Substanzen vegetabilischen und animalischen Ursprunges aufgefunden wurde. Es ergab sich, dafs Schimmelpilze, die sich in einer Lösung, welche Chlorkalium, Calciumnitrat, schwefelsaure Magnesia, phosphorsaures Kali und Weinsäure enthielten, entwickelt hatten, aufser dem Proteïnstickstoffe noch ansehnliche Mengen von Nucleïnstickstoff enthielten (auf 100 Teile N kommen 19,86 Amid-, 39,39 Eiweifs- und 40,75 Nucleïn-N.) Die Schimmelpilze vermögen demnach neben Eiweifs ziemlich viel Nucleïn zu bilden. Eine Untersuchung von Hefe ergab die von Hoppe-Seyler bereits gemachte analoge Beobachtung. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 572—74. Aug. [20. Juli.] Bonn.)

P. Plósz, Über einen *neuen krystallinischen farbigen Harnbestandteil.* Ein solcher wurde von L. v. Udransky, welcher auf Veranlassung des Vf.'s einen pathologischen Harn untersuchte, aufgefunden. Derselbe bildet strahlenförmig geordnete Büschel von Nadeln oder rhombische Blättchen mit lebhaft violetter Farbe, deren chemische Natur auf grund der bisherigen Beobachtungen noch nicht festgestellt werden konnte. In der Folge wurde derselbe Farbstoff auch im Harn eines anderen Kranken aufgefunden. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 504—7. Aug.)

J. L. W. Thudichum, *Würde und Würdigung. Antwort auf den Angriff von E. Drechsel.* (S. 402.) (J. prakt. Chem. **25.** 521—24. Mitte Juli. [Mai.] London.)

A. Kossel, Über *Xanthin und Hypoxanthin.* Durch seine früheren Untersuchungen hat der Vf. gezeigt, dafs Xanthin und Hypoxanthin durch Einwirkung von verdünnten Säuren und Wasser bei 100° aus den Nucleïnen entstehen, dafs beiden eine allgemeine Verbreitung unter den Organismen zukomme, und dafs sie aus denjenigen Organen, die man bereits seit langer Zeit als ihre Bildungsstätte kannte, in gröfserer Menge entstehen, als nach den früheren Untersuchungen anzunehmen war. Er hat diese Schlüsse aus seinen früheren Arbeiten durch die Aufsuchung und quantitative Bestimmung des Hypoxanthins in einer Reihe von Tier- und Pflanzenstoffen bestätigt und ergänzt sie in der vorliegenden

Arbeit durch die Mitteilung einiger Versuche, bei denen auch das Xanthin Berücksichtigung findet. (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 422—31. Juni.)

Traugott Cramer, *Die Ernährungsweise der sog. Vegetarier, vom physiologischen Standpunkte aus betrachtet.* Der Vf. hat an einem im 64. Lebensjahre stehenden Manne, der bereit seit elf Jahren Anhänger der vegetarischen Lebensweise ist, Versuche über die Ernährungsverhältnisse desselben angestellt, welche ihn für diesen Fall zu folgenden Schlufsfolgerungen führen.

Das Kostregime der Vegetarier bietet zwar eine sowohl nach absolutem Nährstoffgehalt zur Erhaltung der körperlichen und geistigen Funktionen eben ausreichende, als auch nach ihrem relativen Mischungsverhältnis genügende Nahrung dar. Dieser Vegetarismus ist jedoch zur Fristung des Lebens nur aus dem Grunde ausreichend, weil er die Menge der einzuführenden Vegetabilien durch Zufuhr von animalischem Eiweifs in Form von Milch und Eiern herabdrückt. Indes ist dieses Regime, sofern die zu grofse Belastung des Verdauungsapparates vermieden werden soll, einmal zu teuer, als dafs es zur Ernährung gröfserer Mengen von Menschen, wie in Armenhäusern, Kasernen und Gefängnissen, wo es auf möglichst billige Herstellung der Nahrung ankommt, empfohlen werden könnte; andererseits ist es eine eminent unpraktische Methode, den Menschen zu ernähren, da man für denselben Preis eine weit gröfsere Menge gemischter und dabei ausnutzungsfähigerer Nahrung herstellen kann. (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 346—385. Juni.)

Ter-Grigoriantz, Über *Hemialbumosurie.* (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 537—40. August. [10. Juni.] Freiburg.)

R. v. Jaksch, Über *Acetonurie.* (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 541—56. August. [28. Juni.] Prag.)

O. Schmiedeberg, Über *Oxydationen und Synthesen im Tierkörper.* Die Versuche sind nach der früher vom Vf. und Bunge angewendeten Methode der Durchströmung angestellt und beziehen sich auf Benzylalkohol, Salicylaldehyd, Toluol und Benzol. Diese Substanzen wurden gewählt, weil bei der Oxydation derselben der Sauerstoff nur an ein Kohlenstoffatom tritt, das Molekül der Verbindungen aber sonst unverändert bleibt; der Vorgang also ein sehr einfacher ist. Bei den Durchströmungsversuchen an Nieren wurde eine Kanüle in den Ureter gebunden und das Sekret immer wieder mit dem Blute vereinigt. Aufser den Nieren dienten noch Lungen zu den Versuchen. Dieselben wurden von der A. pulmonalis aus gefüllt. Das Blut braucht bei diesen nicht zu zirkulieren; es genügt, wenn man in die Trachea nach Art der künstlichen Atmung Luft einbläst. Blut und Organe stammten von derselben Tierart.

Benzylalkohol liefert bei anhaltendem Durchschütteln mit Blut sehr kleine Mengen von Benzoesäure; die Oxydation ist aber nicht stärker, wie durch atmosphärischen Sauerstoff in einer Lösung von 0,3prozentigem Natriumcarbonat; weit energischer erfolgt sie beim Durchleiten des mit Benzylalkohol versetzten Blutes durch die Nieren; die Berührung mit den Zellen der Organe befördert also die Oxydation in hohem Grade. Ersetzt man die Natriumcarbonatlösung durch Wasser, so ist eine Oxdation des Benzylalkohols nicht nachweisbar.

Salicylaldehyd wird vom Blut allein nicht oxydiert; beim Durchleiten des Blutes durch die Nieren bilden sich dagegen erhebliche Mengen Salicylsäure, weniger in den Lungen. Was die Rolle betrifft, welche die Organe bei der Oxdation spielen, so verwirft Vf. die Möglichkeit, dafs sie den Sauerstoff in irgend einer Weise aktiv machen; würden die Gewebe diese Eigenschaft haben, so ist nicht abzusehen, in welcher Weise so leicht oxydable Substanzen, wie der Phorphor, sich der Oxydation entziehen könnten. Vf. neigt sich vielmehr der Ansicht zu, dafs die Gewebe einen direkten Einflufs auf die oxydable Substanz ausüben und sie zur Oxydation geneigter macht, in ähnlicher Weise, wie dieses starkes Alkali oder hohe Temperatur u. s. w. aufserhalb des Körpers thut. Die angeführten Oxydationen selbst betrachtet Vf. als „synthetische Oxydationen"; man kann sich vorstellen, dafs Benzaldehyd und O_2 durch Synthese zusammentreten und unter Abgabe von Wasser eine neue Verbindung, die Benzoesäure, bilden.

Toluol. Die Oxydation von Toluol gelang bei verschieden variierten Durchströmungsversuchen nicht; es zeigte sich aber bei Versuchen am lebenden Tier, dafs auch bei diesem die Oxydation sehr langsam erfolgt. In 500—600 ccm Blut eines Hundes, dem 2 g Toluol an verschiedenen Körperstellen beigebracht worden waren, fanden sich aber nur $2^1/_2$ mg Benzoesäure.

Benzol wird im Organismus bekanntlich zu Phenol oxydiert, welches in Form von Phenolschwefelsäure im Harn erscheint. Es sind noch eine Reihe analoger Oxydationen bekannt, bei welchen OH an Stelle von H tritt, stets findet sich das Oxydationsprodukt nicht als solches im Harn, sondern in Form einer gepaarten Verbindungen, so das aus dem Campher entstehende Campheröl als Camphoglykuronsäure, der Orthonitrobenzylalkohol gleichfalls als Glykuronsäureverbindung, und es fragt sich nun, inwieweit diese

Prozesse notwendig zusammengehören. Was das Phenol betrifft, welches dem Organismus fertig gebildet zugeführt worden ist, so wird ein Teil davon weiter oxydiert zu Brenzcatechin und Hydrochinon (BAUMANN und PREUSSE); auch diese Produkte sind im Harn, wie Vf. an der Hand der früher von SCHAFFER publizierten Versuche zeigt, vollständig an Schwefelsäure gebunden. Vf. gab zunächst einem Hunde bei Fleischkost gröfsere Mengen von Benzol. Die Oxydationsprodukte des Phenols und Brenzcatechins zeigten sich vollständig an Schwefelsäure gebunden und aufserdem noch einen Überschufs von freier Schwefelsäure. Anders fiel der Versuch aus, als ein Hund verwendet wurde, der drei Tage lang als Nahrung nur reines Fett und Stärkekleister erhalten hatte, wobei natürlich der Gehalt an disponibler Schwefelsäure sehr vermindert wird. Vom vierten Tage an wurden ihm bei derselben Nahrung innerhalb 48 Stunden im ganzen 24 g Benzol beigebracht. Der in dieser Zeit gelassene Harn, der bei der Entleerung gelb war, sich aber an der Luft sehr schnell dunkel färbte, enthielt im ganzen 1,6907 g Phenol, davon an Schwefelsäure gebunden 1,1005 g, also nicht an Schwefelsäure gebunden 0,5902 g. Aber auch dieser Anteil des Phenols erwies sich als gebunden, und zwar an Glykuronsäure. Zur Darstellung der Phenylglykuronsäure wurde der Harn in derselben Weise bearbeitet, wie der nach Campherfütterung entleerte. Man erhält auch in diesem Falle ein Gemenge von verschiedenen Phenylglykuronsäuren. Der Nachweis derselben ist leicht zu führen, indem man die fragliche Substanz, welche keine Phenolschwefelsäure enthalten darf, der Destillation mit nicht zu wenig Mineralsäure (8—10 p. c.) unterwirft. Das Destillat enthält Phenol; in der rückständigen Flüssigkeit findet sich Glykuronsäure, die nach dem Einengen der zuvor mit Baryt neutralisierten Flüssigkeit durch einen Überschufs von Bariumhydroxyd gefällt und an ihren Eigenschaften leicht erkannt werden kann.

Da bisher kein Fall einer einfachen Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffgruppen ohne gleichzeitige Paarung mit Schwefel- oder Glykuronsäure bekannt ist, so schliefst Vf., dafs es sich bei der Veränderung dieser Substanzen im Organismus um eine Synthese unter Austritt von Wasser handelt, bei welcher der erforderliche Sauerstoff vom Blut geliefert wird. Über einige, das Terpentinöl betreffende Angaben s. das Orig. (Arch. f. exp. Pathol. **14**. 288; Med. C.-Bl. **20**. 389—91. 3. Juni.)

O. Schmiedeberg, Über *Spaltungen und Synthesen im Tierkörper.* Das Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$, wird im Organismus mit Leichtigkeit zersetzt und liefert dabei Benzoeresp. Hippursäure und, wie man annehmen mufs, Harnstoff. Bei Durchströmungsversuchen an Hundenieren wurde das Benzylamin nicht zersetzt, dagegen reichlich in Schweinsnieren. Auffallenderweise blieb die entstandene Benzoesäure (etwa 0,145 g) auch bei Zusatz von Glykokoll unverändert, während Kontrollversuche zeigten, dafs die Schweinsnieren aus Benzoesäure reichlich Hippursäure bildeten. Es ergab sich weiterhin, dafs die Organe von Hunden und Schweinen, häufig auch das Blut, im stande sind, Hippursäure zu spalten, und dafs diese Eigenschaft von einem in ihnen enthaltenen löslichen Ferment „Histozym" abhängig ist. Durch Ausziehen der frischen Organe mit Glycerin oder der unter Alkohol erhärteten mit Wasser und wiederholte Fällung mit Alkohol erhält man das Ferment in Form einer weifsen, kreideartigen Masse. Das Histozym äufsert seine Wirkung auch in den lebenden Organen: beim Durchleiten von hippursäurehaltigem Blut durch eine Schweinsniere fand sich Benzoesäure im Blute und ebenso im Blute von Hunden, denen nach Unterbindung der Nierenarterien Hippursäure beigebracht war. Die beiden Prozesse: Spaltung und Synthese verlaufen also nebeneinander, und es kann ein Organ als zur Synthese unfähig erscheinen, wenn in ihm Spaltungsvorgänge überwiegen. Der Gehalt des Blutes und der Organe an Histozym ist ein sehr wechselnder, am reichlichsten ist es in der Leber des Hundes und in der Niere des Schweines enthalten. Durch besondere Versuche überzeugte sich Vf., dafs dabei Bakterien nicht im Spiel sind. Die Unterschiede, welche nach dem Vf. und BUNGE einerseits und W. SALOMON andererseits in betreff der Hippursäurebildung beim Hunde und Kaninchen bestehen, ist Vf. geneigt, darauf zurückzuführen, dafs beim Hunde nur in den Nieren das Histozym gegenüber den synthetischen Prozessen zurücktritt, beim Kaninchen dagegen auch in anderen Organen; daraus würde sich die notwendige Konsequenz ergeben, dafs beim Hunde nur die Nieren Hippursäure bilden, beim Kaninchen aber auch andere Organe.

Nach der Auffindung des Histozyms lag es nahe, anzunehmen, dafs dasselbe auch bei der Spaltung des Benzylamins beteiligt sei, und den Nichteintritt der Spaltung in der Hundeniere auf den Mangel derselben an Histozym zurückzuführen. In der That gelang die Spaltung und Oxydation auch durch die Hundeniere, als dem Blut Histozym aus Schweinenieren zugesetzt wurde. Die Spaltung des Benzylamins kann nach der Gleichung $C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2O = C_6H_5.CH_2OH + NH_3$ vor sich gehen. In diesem Falle mufs Benzylalkohol auftreten: bei Digestion von Benzylamin mit fein geriebener Schweineniere und Schweineblut konnte nun auch Benzylalkohol nachgewiesen werden.

Schliefslich teilt der Vf. noch kurz mit, dafs Injektionen von Histozym in das Blut

von Hunden starkes Fieber hervorrufen mit allen Zeichen von allgemeinem Kranksein und namentlich mit Durchfällen. Vf. führt auch die Wirkungen, welche AL. SCHMIDT und EDELBERG mit dem Fibrinferment in dieser Richtung erzielt haben, auf den Gehalt der Lösungen an Histozym zurück. (Arch. f. exp. Pathol. **14**. 379; Med. C.-Bl. **20**. 570—571. 12. August.)

M. Nencki und **N. Sieber**, *Untersuchungen über die physiologische Oxydation.* In Fortsetzung ihrer Arbeit über die Zersetzung des Traubenzuckers (S. 314) haben die Vff. die Einwirkung von Alkalien und Sauerstoff hauptsächlich auf solche Substanzen studiert, welche entweder Bestandteile der Nahrungsstoffe oder des Tierkörpers selbst sind: Dextrose, Eiereiweiſs, Pepsin, Gelatine, seröse Flüssigkeiten, Blutserum, Gewebssäfte, Leucin, Glykokoll, Tyrosin, Ölsäure, Neurin und Harnsäure. Diese wurden mit alkalischen Flüssigkeiten, resp. mit Alkalicarbonat, bei Bruttemperatur behandelt. Alle diese Körper absorbieren in alkalischer Lösung mehr oder weniger Sauerstoff, und zwar ist die Absorption abhängig von der molekularen Struktur der betreffenden Substanz, von dem relativen Alkaligehalte und der Konzentration der Lösung und von der Dauer der Einwirkung. Die Menge des absorbierten Sauerstoffes erreicht ein bestimmtes Maximum, das bei längerer Einwirkung nicht überschritten wird, auch wenn die entstandenen Produkte noch weiterer Oxydation fähig sind. So absorbierte die Dextrose nur 14,7 p. c., die Harnsäure nur 9 p. c. ihres Gewichtes an Sauerstoff; die Verbrennung durch den molekularen Sauerstoff ist nie eine vollständige. Einzelne organische Verbindungen, wie z. B. Dextrose und Eiweiſs, werden gleichzeitig durch das Alkali durch Hydratation zersetzt, doch ist die Hydratation nicht das Primäre und Notwendige. Die Sauerstoffabsorption ist von der Hydratation unabhängig. Die Oxydationen durch den molekularen Sauerstoff verlaufen äuſserst langsam, namentlich, wenn das Alkali nicht als Hydroxyd, sondern als Carbonat und in solcher Verdünnung, wie im Tierkörper, angewendet wird. Die Vff. bringen nun diese Beobachtungen in Zusammenhang mit den Oxydationsprozessen im Tierkörper, eine Auseinandersetzung, auf deren Einzelheiten verwiesen werden muſs. Es scheint, daſs die Funktion der die Oxydation bewirkenden Zellen zunächst darin besteht, sehr leicht oxydierbare, stark reduzierende Materien zu bilden, unter welchen, wenn nicht als die einzige, so doch als die hauptsächlichste, das aus labilem Eiweiſsmolekül bestehende Plasma zu betrachten ist. Dieses Eiweiſsmolekül muſs ebenso, wie etwa Kupferoxydul oder Benzaldehyd, schon durch molekularen Sauerstoff oxydierbar sein, und gleichzeitig atomistischen Sauerstoff abspalten, wodurch im Zellinhalte vorhandene, durch molekularen Sauerstoff nicht verbrennbare Substanzen oxydiert werden.

Die Vff. haben im Anschlusse hieran noch eine Reihe von Versuchen über die Vorgänge im Organismus bei der Zuckerharnruhr ausgeführt, bei welcher bekanntlich die Kohlehydrate der Nahrung nicht verbrannt, sondern unverändert durch den Harn ausgeschieden werden. Auch bezüglich dieser Versuche muſs auf die Einzelheiten verwiesen werden.

Es ergab sich, daſs bei Einführung von Milchsäure (gärungsmilchsaures Natrium) in Dosen von 20 g pro Tag, der Harn in der ersten Stunde stets alkalisch, dann wieder sauer reagierte, ähnlich wie bei Verabreichung von pflanzensauren Alkalien bei Gesunden. Im Harn fand sich keine Milchsäure wieder, sondern nur Hippursäure. Der Diabetiker verbrennt also ebenso wie der Gesunde pflanzensaure Alkalien zu kohlensauren; ebenso wurde Benzol zu Phenol oxydiert und zwar sogar in gröſserer Menge als bei Gesunden. Die Intensität der Oxydationsprozesse ist also beim Diabetes nicht im mindesten herabgesetzt. Wenn trotzdem die weit leichter oxydierbare Dextrose ausgeschieden wird, so liegt der Gedanke nahe, daſs die Ursache des Diabetes in dem Unvermögen des Organismus liegt, Traubenzucker in Milchsäure oder in andere Säuren zu spalten, welche, wenn dies geschehen könnte, ebenso leicht oxydiert werden würden wie von Gesunden. Diese Vorstellung über das Wesen der Zuckerharnruhr ist nicht neu. Schon SCHULTZEN (1872) hat die Ansicht ausgesprochen, daſs beim Diabetes der Zucker nur deshalb unverändert ausgeschieden wird, weil das Ferment fehlt, welches den Zucker in der Norm in Milchsäure und Glycerinaldehyd spaltet. Die Vff. sehen sich durch diese Resultate veranlaſst, Versuche auszuführen in der Absicht, nach dem etwaigen Ferment, das jene Wirkung hervorbringt, sowie nach dem Orte seiner Entstehung zu suchen. Sie behandelten deshalb Traubenzuckerlösungen successive mit klein gehacktem Pankreas, Leber, Magen- und Darmmucosa unter Zusatz minimaler Mengen Soda und Abhaltung der Fäulnis bei Bruttemperatur, doch stets mit negativem Resultate. Obwohl die Vff. die Möglichkeit, durch fortgesetzte Untersuchungen das fragliche Ferment zu finden, nicht für ausgeschlossen halten, so gilt es ihnen doch als wahrscheinlicher, daſs die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure nicht mittels eines extrahierbaren Fermentes, sondern durch die chemischen Umsetzungen in der lebendigen Zelle geschieht und daſs, ähnlich wie in den Zellen der Labdrüsen, freie Salzsäure, so in den Zellen eines anderen Organes freies Alkalihydroxyd

oder eine wie das letztere wirkende Ammoniumbase entsteht. (Journ. prakt. Chem. **26.** 1—47. 12. Aug. [Juni.] Bern.)

Johann Horbaczewski, Über das *Verhalten des Elastins bei der Pepsinverdauung.* Zur Darstellung des Elastins wurde das Nackenband vom Rind rein auspräpariert, in kleine Stücke zerschnitten und durch drei bis vier Tage mit häufig erneuertem Wasser gekocht, hierauf wurde dasselbe mit einprozentiger Kalilauge durch mehrere Stunden und dann mit Wasser wiederholt ausgekocht. Dieselbe Procedur wurde mit zehnprozentiger Essigsäure vorgenommen. Endlich wurde mit fünfprozentiger Salzsäure durch 24 Stunden in der Kälte maceriert und mit Wasser die Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Auskochen mit Wasser und Abpressen wurde die Masse mit 95prozentigem Alkohol gekocht und nach dem Auspressen desselben im Extraktionsapparate mit Äther behandelt. Es zeigte sich dabei, dafs das Nackenband auch nach acht Wochen langer Extraktion mit Äther noch immer nicht erschöpft war, und es schien dem Vf., dafs es kaum möglich sei, aus dem nur in kleine Stücke zerschnittenen Nackenband alles in Äther lösliche zu extrahieren. Deshalb wurde die ganze Masse, welche, nachdem sie das Wasser verloren hatte, hart und dabei etwas zähe war, im Mörser zu einem sehr feinen Pulver zerstofsen (was ziemlich bedeutende Schwierigkeiten bereitete) und dieses Pulver neuerdings mit Äther extrahiert. Nach etwa zwei Wochen langer Extraktion nahm dieses Extraktionsmittel nichts mehr auf. Das so gereinigte Elastin ergab bei der Analyse im Mittel 54,32 C, 6,99 H, 16,75 N, 0,51 Asche. Es enthält keinen Schwefel. Verdauungsversuche mit einer Lösung von Pepsin in verdünnter Salzsäure ergaben eine vollständige Lösung desselben. In Salzsäure allein blieb es unverändert. Die Konzentration der verwendeten Säure scheint keinen besonderen Einflufs auf die Schnelligkeit der Verdauung zu üben. Im Gegenteil, es zeigte sich, dafs die Lösung mit einer 8 p. m-Säure etwas später eingetreten ist als bei der Verwendung einer Säure von 2 p. m. Zur Untersuchung der Verdauungsprodukte wurde eine gröfsere Menge derselben dargestellt, indem man 100 g Elastinpulver mit 1500 ccm einer 2 p. m. Salzsäure und 1,5 g Pepsin digerierte. Es ergab sich, dafs bei der Verdauung zum mindesten zwei Körper auftreten, die voneinander getrennt werden konnten. Der eine wird aus seinen wässerigen Lösungen durch Essigsäure und gelbes Blutlaugensalz, sowie durch frisch gefälltes Bleihydrat und essigsaures Eisenoxyd gefällt und verhält sich einigermafsen analog der Hemialbumose (von Salkowski) oder dem Propepton (von Schmidt-Mühlheim). Der Vf. nennt ihn *Hemielastin.* Der andere verhält sich analog dem Eiweifspepton und wird durch gelbes Blutlaugensalz und Essigsäure nicht gefällt. Diesen Körper nennt der Vf. *Elastinpepton.* Er hat beide Körper analysiert und in ihrem Verhalten genauer untersucht. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 330 bis 345. Juni, Wien, Ludwig's Labor.)

H. Tappeiner, *Vergleichende Untersuchung der Darmgase.* Die Untersuchungen früherer Forscher haben bei der einen Tierart das Auftreten von Sumpfgas in den Darmgasen nachgewiesen, bei der anderen nicht. Um die Ursache hiervon aufzufinden, hat der Vf. Versuche mit Hunden, Gänsen und Schweinen bei verschiedener Ernährung angestellt, welche aufserdem noch den Zweck hatten, festzustellen, ob Sumpfgas nach reiner Fleischkost sich bilde und ob es dann zulässig sei, die Bildung dieses Gases nach gemischter Nahrung oder nach Pflanzenkost ausschliefslich auf vergärtes Eiweifs zurückzuführen oder ob hierfür auch andere Substanzen herangezogen werden müssen. Aufser anderen Resultaten als das Auftreten von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in den verschiedenen Teilen des Verdauungskanales hat sich für das Sumpfgas speziell folgendes ergeben: Das Sumpfgas entsteht im Darme der Pflanzenfresser und der Omnivoren, nicht aber im Darme der Fleischfresser. Es entsteht bei den Herbivoren und Omnivoren im allgemeinen bei jeder Art von Nahrung, ausgenommen bei Milchkost. Es entsteht, abgesehen vom Magen, nur im Dickdarme, nie im Dünndarme, mit Ausnahme der Wiederkäuer, bei denen schon im Ileum Sumpfgasgärung beginnt. Hieran schliefsen sich Erörterungen über die Frage, warum das Sumpfgas nicht bei den Carnivoren und nicht bei Milchkost entsteht, und warum es sich nur im Dickdarm, und nicht im Dünndarm bildet. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 432—79. Juni. [10. April.] München.)

P. Zweifel, *Untersuchungen über die wissenschaftliche Grundlage der Antisepsis und die Entstehung des septischen Giftes.* (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 386—421. Juni. [18. März.] Erlangen.)

von Mering, Über das *Verhalten des Chloralhydrats und Butylchloralhydrats im Organismus.* Vor längerer Zeit (**75.** 504) fanden Musculus und von Mering einen neuen Körper im Chloralharn, welchen sie Urochloralsäure nannten und dafür die Formel $C_7H_{12}Cl_2O_6$ aufstellten. Seitdem sind von verschiedenen Forschern mehrere derartige Verbindungen nach Einfuhr der verschiedenartigsten Substanzen im Harn aufgefunden und teilweise isoliert worden. Der Vf. hat nun diese Untersuchung wieder aufgenommen und zunächst die Urochloralsäure, welche nach der Einfuhr von Chloralhydrat in dem Harn

auftritt, von neuem dargestellt und analysiert. Die analytischen Daten stimmen annähernd mit der Formel $C_8H_{11}Cl_3O_7$ mit Ausnahme des Wasserstoffes. Wenn die gefundenen Wasserstoffzahlen die richtigen Werte darstellen, dann müßte man der Urochloralsäure die Formel $C_8H_{13}Cl_3O_7$ geben, und ein gleiches Resultat ergab die Analyse des Kalium- und Natriumsalzes. Allein die Spaltungsprodukte sprechen für die erstere Formel. Da nämlich beim Erhitzen einer fünfprozentigen Lösung des Kaliumsalzes mit 7 p. c. Salzsäure oder Schwefelsäure am Rückflußkühler Trichloräthylalkohol, $C_2H_3Cl_3O$ (Garzarolli-Thurnlackh **82.** 7) und Glycuronsäure (Schmiedeberg und Meyer **79.** 809) entstehen, so läßt sich für die Spaltung unter Annahme dieser Formel folgende Gleichung aufstellen:

$$C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_2H_3Cl_3O + C_6H_{10}O_7.$$

Nachdem vor kurzem (**81.** 487) Külz nach Fütterung von Butylchloral im Hundeharn eine anologe Säure aufgefunden hat, die er Urobutylchloralsäure nannte, hat der Vf. auch diese Versuche wiederholt und die Spaltungsprodukte der Säure studiert. Aus der Analyse ergab sich die Formel $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$, welche auch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt wurde. Die Saltung der Säure wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der Urochloralsäure und ergab als Produkte Trichlorbutylalkohol und Glycuronsäure, wonach die Spaltung gemäß der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O = C_4H_7Cl_3O + C_6H_{10}O_7$$

verläuft. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 480—94. Juni. [12. Mai.] Straßburg.)

Victor Lehmann, *Weitere Beiträge zur Verteilung und Ausscheidung des Bleies im Organismus.* Vier Kaninchen erhielten Einspritzungen von Bleinitrat und es wurden dann die einzelnen Organe untersucht. Ordnet man die Organe nach ihrem prozentischen Bleigehalte, so lauten die Reihen:

a. Herz und Lunge, Gehirn, Nieren, Darm, Leber, Muskeln, Blut.
b. Herz, Darm, Knochen, Lungen, Nieren, Leber, Blut, Muskeln.
c. Nieren, Herz und Galle, Knochen, Lungen, Darm, Gehirn, Muskeln und Leber.
d. Galle, Knochen und Gehirn, Herz, Nieren und Lungen, Darm, Muskeln, Leber.

Die einzelnen Reihen stimmen allerdings nicht vollkommen überein. Einiges aber ist ihnen gemeinsam. So enthält z. B. die Leber relativ sehr wenig Blei etc.

Um die Veränderungen zu studieren, welche die Bleiausscheidung im Harn durch Medikamente erleidet, erhielt ein Kaninchen eine einmalige Einspritzung von 0,5 g Bleinitrat. Nach 24 Tagen enthielt der Harn nach zweimaliger Untersuchung kein Blei mehr. Das Kaninchen erhielt nun täglich eine Einspritzung von 0,05 g KJ. Der Harn der ersten vier Tage enthielt 0,2 mg $Pb(NO_3)_2$, der der folgenden vier Tage 0,8 mg $Pb(NO_3)_2$. — Das Kaninchen erhielt dieselbe Dosis wie das vorige; nach vier Wochen war kein Blei mehr im Harn nachzuweisen. Nach täglicher Einspritzung von KBr (0,05 g) enthielt der Harn der ersten vier Tage 0,5 mg $Pb(NO_3)_2$, der in sehr geringer Quantität gelassene der folgenden vier Tage 0,3 mg $Pb(NO_3)_2$. — Das Kaninchen erhielt eine Einspritzung von 0,25 g $Pb(NO_3)_2$. Nach fast fünf Wochen enthielt der Harn kein Blei mehr. Das Kaninchen erhielt nun täglich eine Einspritzung von 0,05 g NaCl. Der Harn der nächsten vier Tage enthielt kein Blei, ebenso der der folgenden vier Tage enthielt kein Blei. — Nach der achttägigen Einspritzung von NaCl erhielt das Kaninchen: vier Tage täglich 0,05 g KCl, dann vier Tage täglich 0,05 g KBr und vier Tage täglich 0,05 g KJ. Der Harn nach der Behandlung mit KCl ergab 0,1 mg $Pb(NO_3)_2$, nach der Behandlung mit KBr 0,2 mg $Pb(NO_3)_2$, nach der Behandlung mit KJ 0,1 mg $Pb(NO_3)_2$.

Wir finden also, daß Bromkalium und wahrscheinlich auch Chlorkalium die Bleiausscheidung durch den Harn, wenn sie schon sistierte, wieder anregen können. (Ztschr. physiol. Chem. **6.** 528—36. Berlin.)

M. Nencki und **N. Sieber,** Über das *Vorkommen von Milchsäure im Harn bei Krankheiten und die Oxydationen in den Geweben der Leukämischen.* (Journ. prakt. Chem. **26.** 41—47. 12. Aug. [Juni.] Bern.)

J. Bing, *Woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten?* Vom hygieinischen Standpunkte aus beleuchtet. Der Aufsatz bespricht die mangelhafte Ventilation der chemischen Laboratorien. (Journ. prakt. Chem. **26.** 131—43. 12. August. [Juni.] Wien.)

7. Analytische Chemie.

A. **Anthony Nesbit,** *Nachweis von Chlorkalk im Wasser.* Um das aus Papierfabriken und Bleichereien abfliefsende Wasser auf einen Gehalt an Chlorkalk, welcher den Fischen schädlich ist, zu prüfen, wandte Vf. eine Jodkaliumstärkelösung an, welche er folgendermafsen bereitete:

100 g Kaliumjodid in 16 Unzen kochendem Wasser gelöst, und 100 g Stärke mit einer Unze kaltem Wasser gemischt. Letztere Mischung wird allmählich zu der siedenden Jodkaliumlösung zugesetzt und 30 Minuten im Sieden erhalten. Dies ist durchaus nötig, wenn das Reagens empfindlich sein soll. Man mufs es sofort benutzen, denn durch Aufbewahrung verliert es seine Empfindlichkeit. Man thut nun von dem zu untersuchenden Wasser etwas in ein Becherglas, welches man auf ein weifses Blatt Papier stellt, und läfst aus der Bürette 5 ccm Stärkelösung einfliefsen; tritt keine Blau- oder Violettfärbung ein, so giefst man die Probe aus, nimmt eine neue Quantität Wasser und läfst 1 ccm Reagens einfliefsen; bleibt auch jetzt die Reaktion aus, so fährt man weiter fort, indem man $^1/_2$ ccm nimmt, bis man zuletzt nur noch $^1/_{10}$ ccm des Reagens anwendet. Je geringer die Quantität Chlorkalk im Wasser ist, desto geringer mufs die Menge des Reagens sein, wenn die Gegenwart des ersteren mit Deutlichkeit angezeigt werden soll. Es ist dem Vf. auf diese Weise gelungen, noch $^1/_{200}$ Gran käuflichen Chlorkalk oder $^1/_{800}$ Gran Chlor in einem Galon Wasser nachzuweisen. (Chem. N. **46.** 43. 28. Juli.)

C. **Doelter,** Über die *mechanische Trennung der Mineralien.* Ergänzende Mitteilung zu seiner früheren Arbeit (S. 185) und der von Pebal daran geknüpften Bemerkung (S. 516). Beobachtungen über die Anwendung von Flufssäure und Salzsäure zur Trennung von Mineralien. (Monatsh. f. Chem. **3.** 411—18. 28. Juni. [4. Mai.])

O. **Knublauch,** Über die *Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.* Valentin führt zu diesem Zwecke eine Verbrennung des mit Luft gemischten Gases in Berührung mit glühendem Platinschwamme aus. Der Vf. findet verschiedene Übelstände hierbei. Er benutzt Platinasbest zu dem gleichen Zwecke und absorbiert die gebildete Schwefelsäure durch eine höchst verdünnte Lösung von Kalihydrat oder Kaliumcarbonat. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 335—53. Aug. Köln.)

G. **Vortmann,** Über eine *Methode zur direkten Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod, und des Broms neben Jod.* (Monatsh. f. Chem. **3.** 510—30; C.-Bl. 1882. 519.)

Warington, Über die *Bestimmung von Salpetersäure und Stickoxyd durch Ferrosalze.* Das mit Eisenchlorür und Salzsäure gemischte Nitrat wird in eine möglichst kleine, tubulierte Retorte gebracht, deren Hals in Quecksilber taucht. Die Luft wird durch Kohlensäure ausgetrieben. Man erhitzt dann die Lösung einige Stunden lang zum Sieden und sammelt das entwickelte Gas in einer kleinen Röhre, welche etwas Kalilauge enthält. Dieses Stickoxyd wird durch Wasser und Sauerstoff in Salpetersäure umgewandelt und letztere mittels Alkali titriert. Die Methode versagt, wenn sehr kleine Mengen Nitrat neben gewissen organischen Substanzen vorhanden sind. Man kann den nachteiligen Einflufs der letzteren bis zu einem gewissen Grade beseitigen, indem man den Inhalt der Retorte eindampft, aber bei sehr kleinen Mengen Salpetersäure sind die Resultate doch noch niedrig. Durch Anwendung gewisser Vorsichtsmafsregeln ist es dem Vf. gelungen, 98—100 p. c. Stickstoff zu erhalten, selbst wenn nicht mehr als 1 mg Stickstoff in Form von Salpeter angewendet wurde. Absoluter Ausschlufs von Sauerstoff aus dem Apparat ist durchaus nötig. Dies gelingt, indem man die Salzsäure, welche zur Entwickelung von Kohlensäure benutzt wird, mit Kupferchlorür mischt und ihre Oberfläche mit einer Schicht Öl bedeckt. Das Stickoxyd wird als Gas gemessen, wobei man es über Kalilauge mit Sauerstoff und Pyrogallol behandelt. Zur Einführung des Sauerstoffs eignet sich ein von Bischof angegebener Apparat. Derselbe besteht aus einem Probierröhrchen mit einem kleinen Loche, etwa $^1/_2$ Zoll von der Mündung. Letzteres wird mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen ein Glasrohr mit feiner Öffnung geht. Das Röhrchen wird mit Sauerstoff gefüllt und dann unter Quecksilber getaucht, so dafs die Öffnung nach unten gerichtet ist. Es gelingt auf diese Weise, ganz kleine Mengen Gas mit grofser Genauigkeit austreten zu lassen. (Chem. N. **45.** 274—75. 23. [15.] Juni. London, Chem. Soc.)

Edmund W. Davy, *Bestimmung der salpetrigen Säure.* Die Methode beruht auf der Anwendung von Gallussäure, wobei sich Kohlensäure und Stickoxyd entwickeln. (Chem. N. **46.** 1—2. 7. Juli.)

J. **Boyd Kinnear,** *Bestimmung der Salpetersäure.* Die bekannte Methode der Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak durch Einwirkung von Zink in saurer Lösung wird ungenau, wenn sich niedrige Oxyde des Stickstoffs bilden. Der Vf. hat gefunden, dafs bei grofser Verdünnung diese Bildung wegfällt und aller Stickstoff in Ammoniak übergeht. Der Punkt, bei welchem das geschieht, ist nicht mit voller Genauigkeit be-

stimmt, doch kann Vf. angeben, dafs bei einem Verhältnis von 1 Stickstoff: 5000 Wasser volle Sicherheit gegeben ist; in einigen Fällen sogar schon bei Lösungen von zwei- bis dreifacher Stärke. Die nötige Menge von Zink und Säure ist durch die Gleichung:

$$2KNO_3 + 8Zn + 11H_2SO_4 = 8ZnSO_4 + 2HKSO_4 + 2NH_4(SO_4) + 6H_2O$$

gegeben, doch ist es besser, etwa $1^1/_2$ mal soviel Schwefelsäure anzuwenden, als dieser Formel entspricht. Statt der Schwefelsäure kann auch Salzsäure angewendet werden. Je gröfser die Oberfläche des Zinks ist, desto besser. Die organischen, stickstoffhaltigen Substanzen scheinen hierbei nicht angegriffen zu werden, so dafs es z. B. nötig ist, in salpetersaurem Harnstoff die Salpetersäure zu bestimmen, ohne letzteren zu zersetzen. (Chem. N. **46**. 33. 21. [5.] Juli.)

Henry Pemberton, jun., *Mafsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. wendet eine wässerige Lösung von Ammoniummolybdat an und versetzt die Lösung des zu bestimmenden Phosphates mit einem beträchtlichen Überschusse von Ammoniumnitrat. Die Molybdatlösung fliefst aus der Bürette ein, und der sofort entstehende gelbe Niederschlag ist in der gemischten Lösung so gut wie unlöslich. (Journ of the Franklin Inst.; Chem. N. **46**. 4—7. 7. Juli.)

Thomas S. Gladding, *Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.* (Chem. N. **46**. 18—21 und 31—33. 14. und 21. Juli.)

Jul. Post, Über das sogen. *Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten.* (Chem. Ind. **5**. 217—20. Juli.)

C. Stünckel, Th. Wetzke und **Paul Wagner**, *Die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.* Als das empfehlenswerteste Ausführungsverfahren dieser Methode hat sich nach den Versuchen der Vff. das folgende erwiesen.

20, resp. 25 ccm kieselfreier Phosphatlösung, in welchen 0,1—0,2 g P_2O_5 enthalten sind, werden in ein Becherglas gebracht und mit soviel konzentrierter Ammonnitratlösung (s. u.) und soviel Molybdänlösung versetzt, dafs die Gesamtflüssigkeit 15 p. c. Ammonnitrat enthält und auf 0,1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm Molybdänlösung vorhanden sind. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf 80—90° erhitzt, etwa 1 Stde. zur Seite gestellt, dann filtriert und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (s. u.) ausgewaschen. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindrahte durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$ prozentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapieres in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und event. noch soviel $2^1/_2$ prozentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dafs das Flüssigkeitsvolum ca. 75 ccm beträgt. Auf 0,1 g P_2O_5 werden jetzt 10 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt, dann stellt man das Becherglas, mit einer Glasscheibe bedeckt, ca. 2 Stunden zur Seite. Darauf wird der Niederschlag abfiltriert, mit zweiprozentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel, bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schief gelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten über dem Gebläse, läfst im Exsiccator erkalten und wägt.

Die Konzentration der hierbei zu verwendenden Lösungen ist die folgende:

1. Molybdänlösung. 150 g molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 l gelöst und in 1 l Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht gegossen. 2. Konzentrierte Ammonnitratlösung. 750 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst. 3. Verdünnte Ammonnitratlösung. 100 g Ammonnitrat mit Wasser zu 1 l gelöst. 4. Magnesiamixtur. 55 g krystallisiertes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium in 1 l $2^1/_2$ prozentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 353—68. 8. Aug.)

A. Humboldt Sexton, *Bestimmung des Arsens im Kupfer.* (Chem. N. **45**. 255. 16. Juni.)

A. Weller, *Zur Bestimmung und Scheidung von Antimon und Zinn.* Antimonsäure und Antimonoxyd, resp. Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid, lassen sich bekanntlich am leichtesten durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Jodkalium unterscheiden. Die Eigenschaft der ersteren, in salzsaurer Lösung für je 1 Atom Antimon 2 Atom Jod aus Jodkalium abzuscheiden, kann zu einer quantitativen Bestimmung des Antimons benutzt werden. Hierüber hat der Vf. Versuche angestellt, welche ihm die Brauchbarkeit der Methode beweisen. Die zu untersuchende Substanz wird in einem Destillierkölbchen mit Jodkalium und Salzsäure destilliert und das ausgeschiedene Jod in einer Lösung von Jodkalium aufgefangen und mit schwefliger Säure titriert.

Zinnsäure, resp. Zinnchlorid wirkt in saurer Lösung auf Jodkalium nicht zersetzend ein, wovon sich Vf. durch qualitative und quantitative Versuche überzeugt hat. Hier-

durch wird es möglich, das Antimon neben Zinn, z. B. in Legierungen, nach obiger Methode leicht und genau quantitativ zu bestimmen. (Lieb. Ann. **213**. 364—69. 20. Juli. [2. Mai.] Heidelberg.)

J. Meschezerski, *Trennung des Bariums von Strontium und Calcium durch Kaliumchromat.* Diese von Smith herrührende, später von Fleischer vorgeschlagene, von Kämmerer bearbeitete und von Frerichs geprüfte Methode ist nach den Untersuchungen des Vf's. wenig bequem und für quantitative Zwecke nicht geeignet. Vf. begründet dies, giebt aber zu, daſs sie sich für qualitative Arbeiten mit Erfolg verwenden läſst. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 399—400. Nowo-Alexandria.)

Eugène Marchand, *Volumetrische Bestimmung des Kalis.* Das Verfahren beruht darauf, daſs, wenn man eine titrierte Lösung von Natriumditartrat mit der Lösung eines neutralen Kalisalzes vermischt, der Säuregrad der Mischung während der Krystallisation des sich bildenden Kaliumditartrates regelmäſsig im Verhältnis der Quantität des letzteren Salzes abnimmt. Eine kleine Menge desselben bleibt aber gelöst, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur der Mutterlauge im Augenblicke der Entstehung des Salzes ist. Um diesem Übelstande zu begegnen, hat der Vf. Korrektionstabellen entworfen. Die Methode ist ausführlich in einer Publikation der Association française pour l'avancement des sciences beschrieben, welche in Paris bei Alvergniat, 10, rue de la Sorbonne, samt den nötigen graduierten Pipetten zu haben ist. (Bull. Par. **38**. 100. 5. Aug. [28. Juli.] Paris, Soc. Chim.)

B. Reinitzer, Über das *Verhalten der Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums.* Die bekannte Methode zur Abscheidung von Eisenoxyd- und Thonerdesalzlösungen durch Kochen mit einer genügenden Menge von essigsaurem Natron verliert ihre Anwendbarkeit, wenn Chromoxydsalze zugegen sind. Letztere verhalten sich dem genannten Reagens gegenüber passiv und teilen ihre Passivität auch einer gewissen Menge von Eisen- oder Aluminiumacetat mit. Dieses Verhalten hat der Vf. durch Untersuchungen über die reinen Acetate genauer studiert. (Monatsh. f. Chem. **6**. 249—65.)

Francis Watts, Über die *Analyse von Eisen und Stahl mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Kohlenstoffes und Siliciums.* (Chem. N. **45**. 279—81. 30. Juni.)

E. Agthe, *Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl.* (Chem. N. **45**. 284—85. 30. Juni.)

Clemens Zimmermann, *Maſsanalytische Bestimmung von Ferro- und Uransalzen durch übermangansaures Kalium.* (Lieb. Ann. **213**. 305—18; Juli; C.-Bl. 1881. 387.)

F. Kessler, *Zur maſsanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls* in salzsaurer Lösung mittels übermangansaurem Kali und zur Frage der *chemischen Induktion* überhaupt. Die in vorigem Jahre von Clemens Zimmermann (**81**. 387) ausgeführten Versuche über den rektifizierenden Einfluſs des Mangansulfats beim Titrieren von salzsaurer Eisenoxydullösung durch übermangansaures Kali sind nicht neu. Denn, nachdem Vf., wie Zimmermann citiert, vor etwa zwanzig Jahren (Poggend. Ann. **118**. 48) zuerst andere Sulfate auf ihre rektifizierende Wirkung mit geringem Erfolg geprüft hatte, kam er, durch andere Erfahrungen und Schlüsse geführt, bald darauf, das Mangansulfat diesbezüglich zu untersuchen und hat die jetzt von neuem bestätigte Wirkungsweise des Mangansulfates schon damals in ihrem ganzen Umfange festgestellt, ingleichen die mindere des Manganchlorürs, und darüber berichtet (Poggend. Ann. **119**. 225 u. 226).

Diese Erscheinung, sowie viele andere analoge erklärte er aus dem allgemeinen Prinzip, daſs in Flüssigkeiten zusammen gelöste, gegenseitig indifferente Stoffe häufig untereinander aktiv werden können durch andere, in derselben Flüssigkeit vor sich gehende chemische Umsetzungen. Vf. nannte dies nach dem Vorgange Bunsen's: *„chemische Induktion"*. So wird der in Wasser gelöste, gegen Zinnchlorür ziemlich inaktive Sauerstoff aktiv, wenn dieses Salz (natürlich in salzsaurer Lösung) durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure in Zinnchlorid übergeführt wird. *(Induzierte Reduktion.)* Ferner wird Chromsäure gegen Weinsteinsäure aktiv, wenn gleichzeitig die Oxydation von Eisenoxydul in derselben Flüssigkeit vor sich geht. *(Induzierte Oxydation.)* Für die Hemmung der Chlorentwickelung bei FeO : ‖ : $KMnO_4$ (A : ‖ : B bedeutet: Reaktion von A gegen B) in salzsaurer Lösung durch schwefelsaures Manganoxydul war seine Erklärung: Durch FeO : ‖ : $KMnO_4$ wird auch HCl : ‖ : $KMnO_4$ induziert, infolge dessen Chlor frei. Dieses wird durch eine reichliche Menge von schwefelsaurem Manganoxydul schnell genug aufgenommen, das damit in schwefelsaures Manganoxyd übergeht, aber alsbald von Eisenoxydul wieder zu schwefelsaurem Manganoxydul reduziert wird. Noch leichter würde natürlich Chlor durch Eisenoxydul, wenn dieses in groſser Menge vorhanden wäre, aufgenommen werden, aber dasselbe ist ja die zu untersuchende Substanz und immer nur in kleiner Menge gelöst.

Solche Induktionen können ganz paradoxe Vorgänge hervorrufen; so z. B. daſs Chrom-

säure nicht mehr als Oxydationsmittel, sondern als Reduktionsmittel erscheint, wie in folgendem Fall. Man löst einige Gramm Brechweinstein in Wasser und fügt Salzsäure bis zur bleibenden Klärung, dann etwas Eisenchlorid und Ferridcyankalium hinzu. Diese Stoffe reagieren nicht aufeinander. Sowie man aber einige Kubikzentimeter Chromsäure- oder Kaliumpermanganat-(zehntel-)Lösung hinzufügt, wird die Flüssigkeit blau. Es entsteht also Berlinerblau durch Reduktion von Eisenchlorid oder von Ferridcyankalium oder von beiden auf die entsprechende Ferroverbindung. Dies erklärt sich so: Durch CrO_3 : ‖ : Sb_2O_3 wird CrO_3 : ‖ : $\overline{T}$ induziert, durch letztere Reaktion wiederum $\overline{T}$: ‖ : $FeCl_3$ oder $\overline{T}$: ‖ : $FeCy_6K_3$. Möglicherweise bildet sich auch durch Oxydation von Weinsteinsäure ein Körper, der stärker reduzierend wirkt als Weinsteinsäure selber, wozu es genug Analogien, z. B. die Vorgänge bei der nassen Versilberung, giebt. Man kann den Versuch auch dahin modifizieren, daſs man anfänglich Eisenchlorid oder Ferridcyankalium fort läſst und das Fehlende nach dem Chromsäurezusatz beifügt, auch Antimonoxyd durch arsenige Säure ersetzen. Weinsteinsäure aber darf nicht fehlen, oder muſs durch eine ähnlich wirkende organische Substanz ersetzt werden.

Wie bemerkt, werden nicht bei jedem Übergang einer Ferro- in Ferriverbindung vorhandene organische Körper in Mitleidenschaft gezogen. Sauerstoff abgebende Körper scheinen von ungleich stärkerer Wirkung hierin zu sein als Halogene abgebende. So hat Vf. später gefunden, aber nicht publiziert, daſs Eisenoxydul in schwefelsaurer Lösung (Salzsäure verlangsamt die Reaktion) durch Goldchlorid unter Anwendung der Tüpfelprobe auch bei Gegenwart groſser Mengen von Weinsteinsäure ebenso genau titriert werden kann, wie durch Chromsäure nur bei völliger Abwesenheit organischer Substanzen. Auch Brom- und Chlorwasser liefern mit Eisen in weinsteinsauren Lösungen so genaue Resultate, als man bei der Inkonstanz jener Flüssigkeiten erwarten darf.

Endlich ist noch hinzuzufügen, daſs auch MnO : ‖ : CrO_3, in verdünnten Lösungen sonst indifferent, durch Zusatz von phosphoriger Säure aktiv wird (nicht durch Phosphorsäure), also durch H_3PO_3 : ‖ : CrO_3, wie sich auch aus der dabei auftretenden braunen bis violetten, nach einiger Zeit verschwindenden Färbung der Flüssigkeit schlieſsen läſst. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 381—83; Aug. [Jan.] Bochum.)

Lecoq de Boisbaudran, *Abscheidung des Galliums* (Forts. von S. 519). Vf. beschreibt die Trennung des Galliums von Kobalt, Nickel und Thallium. (C. r. **95**. 157—160. [24.*] Juli.)

Heinr. Paschkis, Über den *Nachweis des Quecksilbers in tierischen Substanzen.* Die Methode von Ludwig (**81**. 202) ist in einer Arbeit von Victor Lehmann (S. 253 und 254) einer abfälligen Kritik unterzogen. Zur Widerlegung derselben hat Vf. neuere Versuche ausgeführt, welche ihn in Verbindung mit früheren Erfahrungen in Ludwig's Laboratorium zu der Schluſsfolgerung führen, daſs die Methode für einen einigermaſsen geübten Analytiker weder kompliziert noch zeitraubend ist. Was ihre Empfindlichkeit betrifft, so steht sie mit den ihr von anderen (Fürbringer, Schuster) gegebenen Modifikationen zum mindesten gleich. (Ztschr. physiol. Chem. **6**. 495—503. Aug. Wien, Ludw. Laboratorium.)

Kratschmer, *Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette.* In ein enges, nahezu kapillares, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen wird die auf ihren Schmelzpunkt zu prüfende Substanz in geeigneter Weise eingebracht, nachdem sie darin erstarrt ist, ein Quecksilbertröpfchen aufgesetzt und hierauf auch das andere Ende des Röhrchens zugeschmolzen. In dem Augenblicke, in welchem das starre Säulchen in der Röhre flüssig wird, sinkt der Quecksilbertropfen. An einem dicht neben dem Röhrchen angebrachten Thermometer wird die Temperatur, bei welcher die Verflüssigung eintrat, abgelesen. Der Versuch kann in dieser Art mit ein und derselben Probe beliebig oft wiederholt werden. (Ztschr. anal. Chem. **21**. Juli. Wien.)

Worm Müller, *Verhalten des entfärbten Harns zu Kupferoxyd und Alkali und den Nachweis von Zucker in demselben.* Vf. überzeugte sich, daſs durch Tierkohle entfärbter Harn immer noch im stande ist, Kupferoxydul in beträchtlicher Menge in Lösung zu halten, und daſs die Zuckerreaktion in solchem Harn nicht empfindlicher ist; allerdings wird sie charakteristischer, weil das Kupferoxydulhydrat leichter mit reiner gelber Farbe ausfällt, wie beim nicht entfärbten Harn unter denselben Verhältnissen. Von der Anwendung der Waschwässer der Kohle nach dem Vorschlage von Seegen sah Vf. bei sehr geringem Zuckergehalte des Harns keinen besonderen Vorteil. Das Reduktionsvermögen des normalen Harns rührt nach den Versuchen des Vf's. nur zum kleinsten Teile von der Harnsäure her; auch das Kreatinin kommt dabei nicht wesentlich in betracht, ihrem gröſseren Teile nach sind vielmehr die reduzierenden Substanzen nicht bekannt. (Pflüg. Arch. **27**. 127; Med. C.-Bl. **20**. 575. 12. Aug.)

8. Technische Chemie.

Decaux, *Rationelle Methode für das Studium der Färberei.* (Bull. de la Soc. d'Encouragement; Chem. N. **46.** 51—52. 4. Aug.)

Fr. Goppelsröder, Über *eine neue Anwendung der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei.* (C. r. **95.** 239—41. [31.*] Juli; C.-Bl. 1882. 571.)

Kleine Mitteilungen.

Gelatinieren wässeriger Pflanzenauszüge, von A. PELTZ. Die hin und wieder eintretende und immer zu Unannehmlichkeiten führende Erscheinung des Gelatinierens wässeriger Pflanzenauszüge, z. B. eines Infusum Digitalis mit einem Zuckersaft, veranlaſsten den Vf., eine ganze Reihe Versuche mit verschiedenen Vegetabilien und unter den verschiedensten Verhältnissen anzustellen, um der Ursache des Dick- und Schleimigwerdens auf die Spur zu kommen. Ganz entgegen der gewöhnlichen Annahme, daſs Pectinstoffe durch Zusammentreffen mit Zucker und Wasser die Ursache des Gelatinierens seien, glaubt Vf., dieselbe einzig und allein auf die Dauer der Infusionszeit zurückführen zu müssen. Während bei $^1/_4$stündiger Infusion des Infusum aus Fol. Digital., Rad. Ipecac., Rad. Graminis, Fol. Trifolii etc. mit Zucker flüssig blieb, gelatinierte dasselbe vollständig bei einstündiger Infusion. Man soll deshalb die Einwirkung des heiſsen Wassers auf das Vegetabil niemals länger als auf 15 Minuten ausdehnen. Die Pectinstoffe, schlieſst der Vf. seine Mitteilung, sprechen schon aus dem Grunde nicht für das Gelatinieren, als die gelatinierten Mischungen auf Zusatz von Alkohol nichts ausscheiden, sondern sich ungestört in allen Verhältnissen damit mischen lassen; es dürfte vielmehr die Behauptung von NÄGELI am Platze sein, daſs Spaltpilze die Umwandelung des Zuckers in einen gummiähnlichen Schleim hervorzurufen im stande sind, was durch ein Zusammentreffen günstiger Verhältnisse noch besonders gefördert wird. (Pharm. Ztschr. f. Ruſsl. **21.** 363—67. 16. Mai.)

Patente: O. KOHLRAUSCH, Wien. *Gewinnung von Gerbsäure- und Farbholzextrakten durch Dialyse.* Das Holz wird in Stücke zerschnitten und in einer Batterie von 5—15 geschlossenen kupfernen Gefäſsen der Dialyse unterworfen. (D. P. 12296. 11. Dez. 1880.) — O. H. KRAUSE, Jersey-City. *Neuerungen an Apparaten zur Trennung von Flüssigkeiten von festen Körpern mittels Zentrifugalkraft.* (D. P. 11778. 24. Jan. 1880.) — FR. G. KROMSCHRÖDER, London. *Neuerungen in der Leuchtgasbereitung.* Ein Apparat zur Reinigung des Gases und zur Carburierung desselben. (E. P. 619. 12. Febr. 1880.) — J. A. LANFREY und J. L. RENARD, Chartres, Eure et Loire. *Neuerungen in der Bereitung von Cellulosepapier.* Nitrieren eines aus Stroh hergestellten Papierstoffes und Imprägnierung desselben mit Nitroglycerin. (D. P. 12115. 21. Jan. 1880.) — W. T. LEES, Brooklyn. *Neuerungen in der Reinigung von Gas.* Mischen des Gases mit 1—2 p. c. Luft zwischen dem Kondensator und dem Skrubber, und Erwärmen auf 250°, wodurch sich beim Abkühlen eine beträchtliche Menge Schwefel absetzt. (D. P. 11247. 19. Dez. 1879.) — G. T. LEWIS, Philadelphia. *Neuerungen in der Fabrikation von Bleiweiſs.* Einblasen von Bleirauch in eine von auſsen erhitzte thönerne Retorte oder Muffel. (E. P. 730. 18. Febr. 1880.) — JUAN FRANC. NEPOMUCENO MACAY, Charapoto, Ecuador. *Neuerungen in der Gewinnung von Silber, Kupfer und Blei* aus Erzen bei Anwend. von Kupferchlorid- u. Chlornatriumlösung. (D. P. 13616. 16. März 1880.) — J. B. MACKAY, London, *Fabrikation einer löslichen Cerverbindung für medizinische Zwecke.* Ceroxyd, durch Glühen des Oxalats erhalten, wird durch Salpetersäure gelöst, als Hydroxyd wieder gefällt. Dieses wird dann in Ammoniumcitrat gelöst, so daſs sich eine schwach alkalische Lösung von Ammonium-Cer-Citrat bildet. (E. P. 1275. 25. März 1880.) — S. J. MACKIE, London, *Explosivstoff.* Natriumnitrat und Schieſsbaumwolle werden zusammen in einer Mühle gemahlen und die Masse in Formen gepreſst. (E. P. 4230. 18. Oktober 1880.) — J. MACTEAR, Glasgow, *Darstellung von krystallisiertem Kohlenstoff.* Erhitzen einer Kohlenstoffverbindung unter sehr hohem Druck auf sehr hohe Temperatur unter Zusatz eines Stoffes, welcher sich mit den aus der Verbindung des Kohlenstoffes abgeschiedenen Elementen zu vereinigen vermag; z. B. Benzol mit Kaliumchlorat in einem Stahlgefäſs auf 300—400° C. Eine Abänderung ist folgende: Erhitzen sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen unter hohem Druck und hoher Temperatur; z. B. Kohlensäure (aus Natriumdicarbonat) mit fein verteiltem Eisen. (E. P. 5143. 16. Dezember 1879; E. P. 45. 6. Jan. 1880.) — H. MARQUARDT, Berlin, Verfahren zur *Erzeugung von elastischem Lack.* Vermischen von heiſsem, gelöschtem Kalk mit Kautschuk unter beständigem Umrühren, Zusatz von kochendem Leinölfirnis. (D. P. 12769. 7. April 1880.) — K. und TH. MÖLLER, Kupferhammer bei Brackwede. *Verfahren der Reinigung von Fabrikabgangswässern, welche Arsen enthalten.* Wässer, die zugleich Arsen und Calcium enthalten, werden durch Einleiten von CO_2-

haltigen Verbrennungsgasen gefällt, wobei Schwefelarsen und Calciumcarbonat niederfallen, oder es wird Salzsäure zugesetzt, wobei Schwefelarsen sich abscheidet. Dann folgt Abstumpfung der Säure mit Kalkhydrat, Beseitigung des Überschusses von letzterem durch CO_2 etc. (D. P. 10642. 25. Febr. 1879.) — K. MÖLLER, Kupferhammer bei Brackwede. *Neuerungen von Apparaten zur Filtration von Gasen und Dämpfen.* Wagerechte oder geneigte Kammern mit Filtern aus Geweben, Filz, Asbest etc. (Zusatzpatent zu Nr. 8806. 17. Juni 1879; D. P. 10651. 22. Jan. 1880.) — E. MOURLOT, fils, Paris. *Herstellung einer als Ersatzmittel für Guttapercha dienenden Substanz.* Abkochung von Birkenrinde und Eindampfen der Lösung bis zu einem dickflüssigen Rückstande, der an der Luft bald fest wird. (D. P. 13332. 4. Aug. 1880.) — H. MÜLLER, Kohlscheid bei Aachen. *Gewinnung von Thonerdehydrat und event. Alkalien aus natürlichen Thonerdesilicaten.* Glühen der Thonerdesilicate mit Kalkstein, Magnesit oder Dolomit und ätzenden oder kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien. Auskochen der Masse und Gewinnung des Thonerdehydrates in bekannter Weise. Der Rückstand wird mit Wasserglas zu Steinen geformt. (D. P. 12947. 13. April 1880.) — R. S. NEWALL, Gateshead upon Tine. *Calcinierofen.* Verbesserungen an dem Mactear'schen rotierenden Ofen. (E. P. 5230. 22. Dez. 1879.) — R. S. NEWALL und F. S. NEWALL, Newcastle. *Apparat zur Ausführung chemischer Zersetzungen.* Zersetzungspfannen mit doppeltem Boden zum Einleiten von Dampf sollen hauptsächlich in der Sodafabrikation dienen. (E. P. 2417. 15. Juni 1880.) — A. NOBEL, Paris. *Anwendung von komprimiertem Pulver in Verbindung mit Zündpatronen aus Dynamit oder aus einem Gemenge von Schwarzpulver und Dynamit, Sprenggelatine, Schießwolle, zweifach pikrinsaurem Baryt, -Bleioxyd oder -Kali für Sprengzwecke.* (D. Pat. 11030. 6. Jan. 1880.)

Inhalt: Agthe, E., Bestimm. von Phosphor in Eisen und Stahl 605. — Bing, J., Woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten? 602. — Boisbaudran, Lecoq de, Abscheidung des Galliums 606. — Cleve, P. T., Choloidansäure 595. — Cramer, T., Ernährungsweise der sogen. Vegetarier 598. — Davy, E. W., Bestimmung der salpetrigen Säure 603. — Decaux, Rationelle Methode für das Studium der Färberei 607. — Doelter, C., Mechan. Trennung der Mineralien 603. — Gladding, Th. S., Best. der zurückgegangenen Phosphorsäure 604. — Goppelsröder, F., Anwend. der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei 607. — Horbaczewski, Verhalten des Elastins bei der Pepsinverdauung 601. — v. Jaksch, R., Acetonurie 598. — Kessler, F., Maßsanalyt. Best. des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung etc. 605. — Kinnear, J. B., Best. der Salpeters. 603. — Klinkenberg, W., Nucleïne 596. — Knublauch, O., Bestimm. des Schwefels im Leuchtgase 603. — Kohlrausch, O., Gew. von Gerbsäure- u. Farbholzextrakten durch Dialyse 607. — Kossel, A., Xanthin und Hypoxanthin 597. — Kratschmer, Best. des Schmelzp. der Fette 606. — Krause, O. H., Apparat zur Trennung der Flüssigkeiten von festen Körpern 607. — Kromschröder, Fr. G., Leuchtgasbereitung 607. — Lanfrey, J. A., und J. L. Renard, Darst. von Cellulosepapier 607. — Le Bon, G., Eigenschaften der Antiseptica und die flüchtigen Produkte der Fäulnis 593. — Lees, W. T., Reinigung von Gas 607. — Lehmann, V., Verteilung und Ausscheidung des Bleies im Organismus 602. — Lewis, G. T., Fabrikatation von Bleiweifs 607. — Macay, J. Fr., Gewinn. von Silber, Kupfer und Blei aus Erzen etc. 607. — Mackay, J. B., Darst. von löslichen Cerverbindungen für medizinische Zwecke 607. — Mackie, S. J., Explosivstoff 607. — Mactear, J., Darst. von krystallisiertem Kohlenstoff 607. — Marchand, E., Volumetr. Bestimmung des Kalis 605. — Marquardt, H., Darst. von elastischem Lack 607. — v. Mering, Verhalten des Chloralhydrates und Butylchloralhydrates im Organismus 601. — Meschezerski, J., Trennung des Bariums von Strontium und Calcium durch Kaliumchromat 605. — Möller, K., Apparat zur Filtration von Gasen und Dämpfen 608. — Möller, K. u. Th., Reinigung arsenhaltiger Fabrikabgangswässer 607. — Mourlot, E., Darst. eines Ersatzmittels für Guttapercha 608. — Müller, H., Gewinnung von Thonerdehydrat und event. Alkalien aus natürl. Thonerdesilicaten 608. — Müller, W., Verh. des entfärbten Harns zu Kupferoxyd und Alkali und Nachw. von Zucker in demselben 606. — Nencki, M., Geschichte der bas. Fäulnisprodukte 594. — Nencki, M., und N. Sieber, Physiol. Oxydation 600; Milchsäure im Harn von Kranken 602. — Nesbit, A. A., Nachw. von Chlorkalk im Wasser 603. — Newall, R. S., Calcinierofen 608. — Newall, R. S. und F. S., Appar. zur Ausführung chem. Zersetzungen 608. — Nobel, A., Anwend. von komprimiertem Pulver etc. 608. — Paschkis, H., Nachweis des Quecksilbers in tierischen Subst. 606. — Peltz, A., Gelatinieren wässer. Pflanzenauszüge 607. — Pemberton, H., Maßsanalyt. Best. der Phosphors. 604. — Plósz, P., Neuer kryst. farbiger Harnbestandteil 597. — Post, J., Das sog. Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten 604. — Reinitzer, B., Verh. der Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums 605. — Runeberg, J. W., Filtration von Eiweißlösungen durch tierische Membranen 596. — Schmiedeberg, O., Oxydationen und Synthesen im Tierkörper 598; Spaltungen und Synthesen im Tierkörper 599. — Sexton, A. H., Best. des Arsens im Kupfer 604. — Singer, M., Holzsubstanz und verholzte Gewebe 595. — Stünckel, C., Wetzke und P. Wagner, Best. der Phosphors. nach der Molybdänmethode 604. — Stutzer, Vork. von Nucleïn in Schimmelpilzen und in der Hefe 597. — Tappeiner, H., Vergleichende Unters. der Darmgase 601. — Ter-Grigoriantz, Hemialbumosurie 598. — Thudichum, J. L. W., Würde und Würdigung (Gegen E. Drechsel) 597. — Vortmann, G., Direkte Best. des Chlors neben Brom und Jod 603. — Warington, Best. von Salpeters. und Stickoxyd durch Ferrosalze 603. — Watts, F., Analyse von Eisen und Stahl 605. — Weller, A., Best. und Scheidung von Antimon und Zinn 604. — Weyl, Th., und H. Zeitler, Saure Reaktion des thätigen Muskels und Rolle der Phosphors. beim Muskeltetanus 596. — Wortmann, J., Diastatisches Ferment der Bakterien 593. — Zimmermann, C., Maßsanalyt. Best. von Ferro- und Uransalzen durch übermangansaures Kalium 605. — Zweifel, P., Wissenschaftl. Grundlage der Antisepsis 601.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu eine litterarische Beilage von Julius Springer in Berlin.

№ 39. **Chemisches Central-Blatt.** 27. Septbr. 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Ira Remsen, *Umwandlung von Ozon in Sauerstoff durch Hitze.* Bekanntlich geht Ozon, wenn es auf 200° erhitzt wird, in gewöhnlichen Sauerstoff über. Nach der gewöhnlichen Annahme über die Konstitution des Ozons kann man sich diesen Übergang in zweierlei Weise vorstellen. Entweder die aus 3 Atomen bestehenden Ozonmoleküle spalten sich in Moleküle und freie Atome O, oder alle Moleküle zerfallen zuerst in freie Atome. In beiden Fällen würden sich dann die letzteren wiederum zu Molekülen verbinden. Jedenfalls aber mufs es einen, wenn auch nur sehr kurzen Zeitraum geben, innerhalb dessen sich freie Sauerstoffmoleküle in dem Gasgemenge befinden; in diesem Moment müfste dann letzteres am meisten aktiv sein und die oxydierende Kraft des nascierenden Sauerstoffs besitzen. Da aber das Ozon selbst ein energisch oxydierender Körper ist, so erscheint von vornherein die Unterscheidung zwischen nascierendem Sauerstoff und Ozon schwierig.

E. Baumann (**81.** 433) hat indes gezeigt, wie dies geschehen kann, und hierdurch sieht sich Vf. veranlafst, einen Versuch zu beschreiben, der schon vor längerer Zeit in seinem Laboratorium von P. H. Broun angestellt worden ist, und welcher einiges Licht auf den bei der Umwandlung von Ozon in Sauerstoff stattfindenden Vorgang wirft. Vor sieben Jahren (**75.** 785) haben Remsen und Southworth gezeigt, dafs Kohlenoxyd durch Ozon nicht oxydiert wird. Baumann hat dies bestätigt und überdies gefunden, dafs nascierender Sauerstoff, erhalten durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoff, die Oxydation des Kohlenoxydes zu Kohlensäure bewirkt. Diese Verschiedenheit in dem Verhalten beider Körper bietet ein Mittel zur Unterscheidung derselben dar. Wenn in irgend einem Gasgemenge Ozon und kein nascierender Sauerstoff vorhanden ist, so wird Kohlenoxyd nicht oxydiert; ist aber nascierender Sauerstoff darin enthalten, so mufs jenes in Kohlensäure umgewandelt werden. Der oben erwähnte, von Broun früher angestellte Versuch hat nun gezeigt, dafs beim Erhitzen eines Gemenges von Ozon und Kohlenoxyd keine Kohlensäurebildung stattfindet. Der Vf. hat, um die Richtigkeit dieses Resultates zu prüfen, den Versuch von E. H. Keiser wiederholen lassen, wobei alle möglichen Vorsichtsmafsregeln angewendet wurden. Das Kohlenoxyd war aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure dargestellt und durch Natronlauge gewaschen worden, das Ozon war aus reinem Sauerstoff in einer Ozonisationsröhre bereitet. Beide Gase mischten sich in einer U-Röhre, welche in einem Luftbade erhitzt werden konnte, und passierten dann nach Austritt eine Waschflasche mit Kalkwasser. Dann steigerte man die Hitze allmählich bis auf 300°, ohne dafs irgend welche Trübung in dem Kalkwasser beobachtet werden konnte. Eine mehrmalige Wiederholung des Versuches ergab immer dasselbe Resultat. Wie soll nun dieser negative Erfolg erklärt werden? Wenn das Ozonmolekül wirklich aus drei Sauerstoffatomen besteht, so mufs, wie oben gezeigt wurde, bei seinem Übergang in gewöhnlichen Sauerstoff unter allen Umständen im Moment der Umwandlung nascierender Sauerstoff auftreten. Ja, selbst wenn man annehmen wollte, dafs hierbei zuerst durch Verbindung zweier Ozonmoleküle ein sechsatomiges Molekül entstände, welches sich dann

in drei zweiatomige Moleküle auflöste, so müfste immerhin ein Moment existieren, in welchem die Ozonmoleküle sich öffnen, und in diesem Zeitpunkt würde dann notwendig das Gas eine gröfsere Aktivität besitzen müssen. Man denkt hierbei ganz naturgemäfs an einen anderen Fall. Hoppe-Seyler und Baumann erklären die energisch oxydierende Wirkung des Palladiumwasserstoffs und Sauerstoffs durch Bildung von nascierendem Sauerstoff. So plausibel diese Erklärung klingt, so fehlt doch der Beweis. Andererseits nimmt Moritz Traube an, dafs die Wirkung auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beruht; aber auch dies kann nicht der Fall sein, weil, wie Vf. jüngst (Berl. Chem. Ges. **15.** 222) nachgewiesen hat, Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlenoxyd nicht einwirkt; selbst wenn Kohlenoxyd in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd geleitet wird, welches durch Erwärmen im Zustande voller Zersetzung sich befindet, so tritt doch keine Bildung von Kohlensäure ein. Dieses Resultat ist ebenso unerklärlich als das obige. (Amer. Chem. Journ. **4.** 50—53. April.)

J. D. Dunn, Über die *Löslichkeit der schwefligen Säure in Schwefelsäure.* Vf. hat diese Löslichkeit für Säuren von verschiedener Konzentration bis zu einem Gehalt von $50 H_2O$ bestimmt und stellt die Resultate in einer Tabelle zusammen. (Chem. N. **45.** 270—72. 23. Juni.)

W. Spring, Über die *Nichtexistenz der Pentathionsäure.* Nachdem von verschiedenen Autoren Einwendungen gegen die von dem Vf. behauptete Nichtexistenz der Pentathionsäure erhoben worden sind, gelangt er auf Grund einer kritischen Erörterung dieser Einwände und an der Hand neuer Versuche zu dem Resultat, dafs weder eine der Thatsachen, welche er in seiner ersten Arbeit mitgeteilt hat, noch die Schlüsse, die daraus gezogen wurden, widerlegt worden sind. Nie hat man ein reines, pentathionsaures Salz darzustellen vermocht. Die Wackenroder'sche Flüssigkeit ist ein Körper, der keine Salze bildet. Sie ist also keine Säure im chemischen Sinne. Zur besseren Beurteilung dessen, was von der Zusammensetzung der vermeintlichen Pentathionsäure und ihrer Salze zu halten sei, stellt Vf. alle Analysen dieser Körper, die zu seiner Kenntnis gelangt sind, zusammen und findet, dafs unter 50 Analysen nur zwei genau das Verhältnis von 2:5 geben, während fünfmal mehr und dreiundvierzigmal weniger Schwefel gefunden wurde. Auch das Mittel aus allen Analysen, nämlich 2:4,506 gestattet keinen bestimmten Schlufs. Er bleibt deshalb bei der Ansicht stehen, dafs die schwefelhaltige Flüssigkeit, welche bisher für Pentathionsäure galt, nichts anderes ist als eine Auflösung von Schwefel in Tetrathionsäure in wechselndem Verhältnis. (Lieb. Ann. **213.** 329—63. Ende Juli.)

Billaudot, *Verarbeitung eines Selenerzes (Zorgit) von La Plata.* Dieses Erz ist im wesentlichen Selenblei und enthält 30 p. c. Selen. Es wird fein gepulvert und mit Königswasser behandelt, welches aus 5 Tln. Salzsäure und 1 Tl. Salpetersäure besteht. Die Lösung wird bei gelinder Hitze eingedampft, um die überschüssige Salpetersäure und Salzsäure zu vertreiben, und die dicke Masse mit Wasser wieder aufgenommen, wodurch namentlich Kupferchlorid und selenige Säure gelöst wird, während das Chlorblei ungelöst zurückbleibt. Letzteres wird methodisch ausgewaschen und die Waschwässer mit der Lösung vermischt. Dann leitet man schweflige Säure ein, wodurch sich das Selen als kastanienbrauner Niederschlag abscheidet. Dieser wird mit Wasser zur Entfernung des Kupferchlorids gewaschen, in einer grofsen Platinschale mit reiner Salzsäure zur Entfernung der letzten Spuren von Bleichlorid erhitzt, dann mit Wasser gehörig ausgewaschen und zuletzt im Platintiegel geschmolzen. Der Preis des Selens ist von 1000 auf 40 Frank gefallen. (Journ. de Pharm.; Chem. N. **46.** 60. 11. August.)

L. Pebal und **G. Schacherl,** Über die *Dampfdichte der Unterschlorsäure.* Die Vff. unternahmen es, durch diese neueren Versuche, welche eine Fortsetzung früherer, von Pebal ausgeführter (**75.** 449) sind, die Frage zu entscheiden, ob der Unterschlorsäuredampf nur aus Molekülen ClO_2 oder nur aus Molekülen Cl_2O_4 besteht. Eine mit aller Sorgfalt ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die Dichte 34,50 (für H = 1); es berechnet sich für ClO_2 die Dichte 33,64 und für Cl_2O_4 gleich 67,29. Obgleich nicht vollständige Übereinstimmung mit der ersten Zahl vorliegt, so kommen die Vff. infolge einer eingehenden Diskussion des Resultates zu dem Schlufs, dafs sich aus der gefundenen Dampfdichte auf keinen Fall ein Grund ableiten läfst, welcher die Annahme rechtfertigen könnte, dafs Moleküle von der Zusammensetzung Cl_2O_4 existieren. (Lieb. Ann. **213.** 113—24. Juni. [28. April.] Graz.)

D. Ewart Johnstone, Über die *Darstellung von Stickoxyd.* Vier Teile einer Lösung von Rhodankalium werden mit einem Teile einer Kobaltnitratlösung vermischt und gelinde erwärmt. Statt dessen kann man auch die beiden Salze in festem Zustande miteinander vermengen und mit Wasser befeuchten. (Chem. N. **45.** 159.)

A. Wagner, Über *Zersetzung des Stickoxyduls und eines Gemenges von Stickoxydul mit Stickoxyd in der Glühhitze.* Stickoxydul wird durch Einwirkung auf ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt,

welch letzterer zur Umwandlung des Chromoxydes in Chromsäure verbraucht wird. Man kann diese Reaktion, wenn sie unter Ausschlufs der Luft vorgenommen wird, zur *quantitativen Bestimmung des Stickoxyduls* benutzen. Auch durch Glühhitze allein, ohne Anwendung von Chromoxyd, tritt Zersetzung ein, jedoch nur eine teilweise. Unterwirft man ein Gemenge von Stickoxyd und Stickoxydul derselben Behandlung mit Chromoxyd, so geben gleiche Volume beider ihren Sauerstoff an das glühende Gemisch vollständig ab, während ein etwaiger Überschufs an Stickoxyd unverändert die Röhre verläfst. Der Vorgang ist folgender: $N_2O + NO = NO_2 + 2N = 3N + 2O$. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 374—80. Aug.)

Isidor Corne, *Phosphoreszenz und Oxydation des Phosphors.* In eine über Quecksilber abgesperrte, ganz mit demselben gefüllte Röhre bringt man zuerst etwa $^1/_3$ ihres Inhalts Sauerstoff und dann einige Kubikzentimeter destilliertes ausgekochtes Wasser. Um sich zu überzeugen, dafs dieser Sauerstoff, dessen Druck geringer ist, als der der atmosphärischen Luft, keine Substanz enthält, welche das Leuchten des Phosphors beeinträchtigt, bringt man mit Draht ein kleines Stück Phosphor von unten her in den Raum und konstatiert, dafs der Phosphor darin leuchtet. Nachdem dies geschehen ist, zieht man den Draht wieder heraus und bringt einige Stücke Phosphor in die Röhre, doch so, dafs dieselben ganz von Wasser bedeckt sind. In diesem Zustande läfst man den Apparat einige Monate ruhig stehen. Bringt man dann ein Stück Phosphor in den Sauerstoff, so leuchtet derselbe nicht und entwickelt auch keinen Rauch, und dennoch ist das Gas Sauerstoff, wie sich leicht dadurch beweisen läfst, dafs man den Phosphor auf irgend welche Weise darin entzündet. Das veränderte Verhalten des Sauerstoffes erklärt der Vf. dadurch, dafs er annimmt, der Phosphor entwickele Dämpfe, welche durch das Wasser in den darüber befindlichen Sauerstoff dringen; aber dieser Sauerstoff, welcher unter den Versuchsbedingungen ohne Einwirkung auf den Phosphordampf ist, werde allmählich durch letzteren vollständig gesättigt. Bringt man nun in das Gas ein Stück Phosphor, so kann letzterer nicht mehr verdampfen, ebenso wenig wie Wasser in einer Luft verdampfen kann, die ganz mit Dampf gesättigt ist. Weil unter diesen Bedingungen der Phosphor weder leuchtet, noch sich oxydiert, so ist man zu der Annahme gezwungen, dafs die Verdampfung des Phosphors die Hauptursache der Phosphoreszenz und des Rauchens ist. Die Oxydation des Phosphors erfolgt aber erst, nachdem der Phosphor Dampfgestalt angenommen hat. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6.** 17—20. Juli.)

Isidor Corne, *Darstellung der Unterphosphorsäure.* Die Unterphosphorsäure, P_2O_4, $2H_2O$, kann aus der phosphatischen Säure von PELLETIER extrahiert werden nach einem von SALZER (Journ. Pharm. Chim. **28.** 349) angegebenen Verfahren. Folgender Prozefs führt rascher zum Ziele und giebt eine bessere Ausbeute. Ein Ballon von 3 l Inhalt ist mit einem durchbohrten Korke zu verschliefsen, in welchem eine rechtwinkelig umgebogene Glasröhre steckt. Man füllt den Ballon zur Hälfte mit einer Lösung von Kupfernitrat, erhalten durch Auflösen von Kupferspänen in Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist.

Zu dieser Lösung setzt man 30—40 g Phosphor und verschliefst den Ballon, welchen man bis an den Hals ins Wasser taucht. Dieses wird allmählich bis zum Sieden erhitzt. Der Phosphor bedeckt sich bald mit einer Schicht, welche aus einem Gemenge von Kupfer und Kupferphosphür besteht. Bei 70° wird er an der Oberfläche flüssig und verbrennt auf Kosten des im Ballon enthaltenen Sauerstoffes. Jetzt wird die Zersetzung des Kupfernitrates plötzlich rasch und geht regelmäfsig von statten unter Entwickelung von reichlichen Mengen Untersalpetersäure. Während man mit dem Erhitzen fortfährt, setzt man von Viertelstunde zu Viertelstunde etwa 10 g Phosphor hinzu, bis die blaue Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Jeder Zusatz geschieht, indem man den Kork rasch von dem Ballon abzieht, ohne letzteren aus dem Wasserbade zu heben. Das Reaktionsprodukt enthält Phosphorsäure, Unterphosphorsäure, phosphorige Säure und Ammoniak. Man filtriert es und sättigt es zur Hälfte mit Natriumcarbonat, worauf sich saures unterphosphorsaures Natrium in unreinem Zustande absetzt, welches man durch mehrmalige Krystallisation reinigt. Die Mutterlaugen der beiden letzten Krystallisationen enthalten saures Natrium- und Ammoniumphosphat, deren Säure man noch gewinnen kann, wenn man sie durch Bleiacetat fällt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6.** 123—24. Aug.)

P. Chroustchoff, Über die *Lösungswärme einiger Gemenge.* Wenn man aus vier Salzen, welche zwei Säuren und zwei Basen enthalten, reciproke Gemenge herstellt, so erhält man zwei Systeme von Salzen von derselben empirischen Zusammensetzung, aber verschiedener Verteilung der Säuren und Basen. Aus der Lösungswärme derselben kann man in gewissen Fällen auf die Konstitution solcher Gemenge schliefsen. Im Jahre 1873 haben RÜDORFF und A. WINCKELMANN diese Methode angewendet, um Aufschlufs über den Zustand gelöster Salze zu erhalten, aber weder der eine noch der andere hat unter

solchen kalorimetrischen Bedingungen gearbeitet, daſs ihre Resultate zu einer chemischen Diskussion des Problems benutzt werden können.

Der Vf. hat Gemenge aus $2KCl + (NH_4)_2SO_4$ und umgekehrt aus $2NH_4Cl + K_2SO_6$ dargestellt. Um die Lösungswärme zu bestimmen, wurden ungefähr 10 g des fein gevulverten und gesiebten Salzgemisches in 500 ccm Wasser gelöst. Man erhielt auf diese Weise bei 12°:

Erstes System: $2KCl + (NH_4)_2SO_4$	—12,76 cal
Zweites System: $2NH_4Cl + K_2SO_4$	—15,51 „.

Die Summe der Lösungswärmen derselben Salze einzeln genommen und auf 12° bezogen, ist nach Berthelot:

für das erste System	—11,50 cal
für das zweite System	—14,58 „.

Die erhaltenen Lösungen wurden, nachdem man ihnen einige Gramm des entsprechenden Gemenges hinzugefügt hatte, bei 100° zur Trockne eingedampft. Die erhaltenen Rückstände wurden dann aufs neue unter denselben Bedingungen gelöst, und man erhielt bei 12°:

Rückstand des ersten Systemes $2KCl + (NH_4)_2SO_4$ . . .	13,70 cal
„ zweiten Systemes $2NH_4Cl + K_2SO_4$ . .	13,94 „.

Andererseits wurden die Flüssigkeiten, die mit den ursprünglichen Lösungen identisch waren, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft und die Rückstände dann bei 17° gelöst:

Erstes System $2KCl + (NH_4)_2SO_4$	12,95 cal
Zweites System $2NH_4Cl + K_2SO_4$	13,20 „.

Reduziert man diese letzten Zahlen auf 12° unter der Voraussetzung der Koexistenz von vier Salzen, so erhält man:

Erstes System	13,65 cal
Zweites System	13,92 „.

Aus diesen Beobachtungen zieht der Vf. den Schluſs, daſs in gemischten Lösungen, welche Ammoniaksalze enthalten, keins der ursprünglichen Salze unverändert existiert. Die komplexen Gleichgewichtszustände, welche unter diesen Umständen herrschen, hängen vollständig, wie dies Berthelot vor langer Zeit gezeigt hat, von dem Dissociationsgrade der Ammoniaksalze unter den Versuchsbedingungen ab. Die angeführten Zahlen zeigen den hervorragenden Einfluſs der gegebenen Bedingungen; es wurde niemals eine vollständige Übereinstimmung zwischen den Lösungswärmen der reciproken Gemenge erhalten, trotz des bei der Darstellung beobachteten Parallelismus; vollständige Übereinstimmung der Bedingungen des Abdampfens herzustellen, ist unmöglich. Für Gemenge sogen. beständiger Salze erhält man genau identische Zahlen. Es ergiebt sich endlich, daſs es dem Vf. nicht gelungen ist, für das Ammoniumsulfat dieselbe Thatsache zu konstatieren wie Rüdorff für das Ammoniumnitrat, und daſs das Eindampfen bei 100° ein System von vier Salzen, die Abdampfung in der Kälte aber nur ein System von zwei Salzen, unabhängig vom ursprünglichen System giebt.

Dieselbe Methode kann dazu dienen, um Aufschluſs über die Konstitution geschmolzener Gemenge zu erhalten. Bei Abwesenheit eines Lösungsmittels und bei Temperaturen, bei denen die Salze sich nicht zersetzen, müssen die Umwandlungen dem von Berthelot aufgestellten Gesetze folgen, und man muſs erwarten, nur ein System von zwei Salzen zu finden. Der Vf. hat Gemenge trockner Salze im Äquivalentverhältnisse hergestellt. Nachdem ihre Lösungswärmen bestimmt waren, wurden die Gemenge in einem Perrot'schen Ofen geschmolzen und die Lösungswärme der erstarrten, gepulverten und bei 100° wiederum getrockneten Masse bestimmt. Ähnliche Beobachtungen sind schon von Ostwald gemacht worden; da des Vf's. Versuche aber unter etwas anderen Bedingungen ausgeführt worden sind und auch zu einem verschiedenen Resultate geführt haben, so führt er einige derselben an, wobei bemerkt wird, daſs die schmelzende Masse im Ofen mitunter durch Verdampfung einige Verluste erleidet. Das System $Na_2SO_4 + BaCl_2$ verlor 0,05 g von 30,28 g; das System $K_2SO_4 + BaCl_2$ 0,36 g von 34,3 g. Aus einer nachträglichen Analyse wurde die Menge von KCl berechnet.

Es ergab sich bei 20°:

System $Na_2SO_4 + BaCl_2$ gemengt	+6,80 cal	
Dasselbe System geschmolzen	—1,90 „	
Lösung von $2 NaCl$ (unter denselben Bedingungen)	—1,95 „.	

Ebenso bei 19°:

System $K_2SO_4 + BaCl_2$ gemengt	+0,99 cal	
Dasselbe System geschmolzen	—8,60 „	
Lösung von $2 KCl$ (dieselben Bedingungen) . . .	—8,60 „.	

Diese Beobachtungen veranlassen den Vf. zu dem Schlusse, daſs in den genannten Fällen keine Teilung, sondern eine einheitliche Reaktion stattfindet, wie nach dem BERTHELOT'schen Gesetze vorauszusehen ist. Bei niedrigeren Temperaturen könnten sich wohl Doppelsalze bilden; ferner ist unter diesen Umständen das Bariumsulfat nicht in flüssigem Zustande, das Gemenge also nicht homogen, und die Umwandlung könnte sich dann gegen das Ende nur langsam vollziehen. Vf. glaubt, daſs die Resultate von OSTWALD sich auf diese Weise erklären. (C. r. **95.** 221—23. [31.*] Juli.)

P. Thenard, Über den *schwarzen Phosphor.* Die Existenz des schwarzen Phosphors ist wiederholt bestritten worden, indem man ihn für ein Gemenge von gewöhnlichem Phosphor mit einem metallischen Phosphür hielt. Mag dies in vielen Fällen richtig sein, so hat Vf. doch neuerlich wieder eine Beobachtung gemacht, welche zeigt, daſs es keineswegs für alle Fälle gilt. Als er in der gewöhnlichen Weise behufs einer Untersuchung Phosphor in Stangen formte, zeigten die ersten zwölf Stangen das gewöhnliche Aussehen des weiſsen Phosphors, die dreizehnte aber schwärzte sich in dem Momente des Erstarrens durch und durch. Später trat dieser Fall noch einmal ein. Die Schwärzung aber erstreckte sich nicht auf die ganze 20 cm lange Stange, sondern nur auf 3—4 cm. Versuche, die der Vf. mit **Pictet** gemeinschaftlich ausführte, zeigten, daſs Phosphor, der bis auf 10° in überschmolzenem Zustande erhalten wurde, sich in Berührung mit schwarzem Phosphor beim Erstarren stets schwärzte, wogegen umgekehrt schwarzer Phosphor, nachdem er geschmolzen und rasch erkaltet war, wieder weiſs wurde. Der schwarze Phosphor löste sich in Schwefelkohlenstoff fast ganz auf mit Zurücklassung von Spuren von wahrscheinlich amorphem Phosphor. (C. r. **95.** 409—10. [28.*] Aug.)

Hans Schulze, *Schwefelarsen in wässeriger Lösung.* (Journ. prakt. Chem. [2.] **25.** 431—52. Ende Juni. [Mai.] Freiberg.)

E. Filhol und **Senderens,** Über einige *neutral reagierende Arseniate.* (Über analoge Phosphate vergl. S. 283). Sesquinatriumarseniat, $2 AsO_5, 3(NaO, HO) + 6 HO$, klinorhombische Krystalle, welche beim Erwärmen ihr Krystallwasser abgeben und bei hoher Temperatur Zersetzung erleiden. Das entsprechende Sesquikalium- und Sesquiammoniumarseniat konnte in krystallisiertem Zustande nicht dargestellt werden. Die Lösungen dieser Salze sind gegen Lackmus absolut neutral, sie spalten sich aber bei einem gewissen Konzentrationsgrade in saure Krystalle und eine alkalische Lösung. Sesquikalium-Natriumarseniat, $4 AsO_5, 3(NaO, HO) 3(KO, HO) + 18 HO$, bildet kleine Oktaeder des monoklinen Systemes, ebenso das entsprechende Natriumammoniumsalz, welches mit $12 HO$ krystallisiert. Die Stabilität dieser Arseniate, sowie der analogen Phosphate, steigt mit der Zahl der Krystallwasseräquivalente. (C. r. **95.** 343—44. [14.*] Aug.)

L. Pfaundler, *Notizen über eine Explosion einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Glasröhre.* Eine mit flüssiger Kohlensäure zu ungefähr zwei Drittel des Volums gefüllte zugeschmolzene Glasröhre, wie sie von LENOIR und FORSTER in Wien geliefert wird, wurde einige Zentimeter tief in ein Bad von Kohlensäure und Äther, welches unter dem Rezipienten der Luftpumpe auf eine Temperatur unter —100° gebracht worden war, nach vorausgegangener Abkühlung eingetaucht, um krystallisierte Kohlensäure zu erhalten. Es bildeten sich alsbald schöne, wasserhelle, stark lichtbrechende Krystalle, welche den eingetauchten Röhrenteil vollständig ausfüllten, während darüber noch eine Schicht flüssiger Kohlensäure stehen blieb. Als hierauf die Röhre am oberen Ende frei in der Luft gehalten wurde, explodierte dieselbe nach einigen Minuten plötzlich ohne weiteren Anlaſs mit heftigem Knalle. Dieselbe hatte früher öftere Male eine Temperaturerhöhung bis zu 31° vertragen.

Hierfür sind nur folgende Erklärungen zulässig.

Einmal ist es denkbar, daſs das Glas bei dieser niedrigen Temperatur so spröde geworden, daſs es den Dampfdruck des noch flüssigen Anteiles der Kohlensäure und die Einwirkung der Lufttemperatur nicht mehr vertrug. Wahrscheinlicher aber ist die andere Erklärung, daſs die feste Kohlensäure durch ihre thermische Ausdehnung das Glasrohr zersprengte. Das Experiment würde dann wahrscheinlich mit Zertrümmerung ohne heftige Explosion abgelaufen sein, wenn sämtliche Kohlensäure bis zum Festwerden abgekühlt worden wäre. (WIED. Ann. **17.** 175—76. Mitte Juli.)

Taylor, Über *Magnesium- und Natriumsulfocarbonat.* Das erstere erhält man, wenn man ein Platinblech mit Magnesiumband umwickelt und in Schwefelkohlenstoff stellt, welcher mit Wasser überschichtet ist. Nach einigen Stunden ist das Wasser hellgelb gefärbt, nach zwei Tagen goldgelb und enthält dann eine ansehnliche Menge von Magnesiumsulfocarbonat. Während das Metall angegriffen wird entwickelt sich Kohlenoxyd und Wasserstoff. Das Platinblech nimmt an der Reaktion nur insofern Anteil, als es dieselbe beschleunigt. Man kann es auch weglassen. Das Natriumsalz wird erhalten, wenn man statt des Magnesiums Natriumamalgam anwendet. (Chem. N. **45**. 125).

Ch. Brame, *Verschiedene Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure.* Cyanwasserstoffgas bewirkt eine kaum wahrnehmbare Trübung in einer wässerigen Eiweifslösung. Wässerige Cyanwasserstoffsäure fällt reines oder gelöstes Eiweifs reichlich. Die Leichen von Tieren, die mit Cyanwasserstoffsäure vergiftet waren, konnten während eines ganzen Jahres konserviert werden. Nach mehreren Monaten haben die Leichname von Tieren, welche mit Cyanwasserstoffsäure injiziert und in geschlossenen Kästen aufbewahrt worden waren, ihren Geruch nach dieser Säure vollständig verloren und dafür den des ameisensauren Ammoniums angenommen. Bei Leichen, welche mit Cyanwasserstoffsäure einbalsamiert werden, ist es nötig, nachher eine kleine Menge eines wasserentziehenden Mittels (z. B. Chlorzink) einzuführen. (C. r. **94.** 1656—57, [19*.] Juni).

P. Schützenberger und A. Colson. Über das *Silicium.* Bekanntlich wird Platin, wenn es mit Schmiedefeuer in Berührung mit Kohle erhitzt wird, schmelzbar. Boussingault hat gezeigt, dafs diese Veränderung auf die Bildung eines Siliciumplatins zurückzuführen ist. Die Vff. haben dieselbe Erscheinung bewirkt, indem sie einen Platindraht oder ein Platinblech innerhalb einer dicken Schicht von siliciumfreien Lampenrufs auf Weifsgluth erhitzten. Die Vermehrung des Gewichts und die Zunahme der Schmelzbarkeit ist auch in diesem Falle auf die Fixation von Silicium zurückzuführen. Da dieses nicht direkt aus der Kohle stammen konnte, so haben die Vff. sich darüber aufzuklären versucht, in welcher Weise es aus der Wand des Tiegels durch eine Rufsschicht von mehreren Zentimeter Dicke hindurch passieren konnte. Folgende Versuche werfen einiges Licht auf diese Frage.

Ein dünnes Platinblech, spiralig aufgerollt, wurde in einen kleinen Tiegel aus Retortenkohle gebracht, welchen man mit einem Deckel aus derselben Substanz verschlofs. Der Tiegel stand in einem gröfseren Thontiegel, und der Raum zwischen beiden war mit Lumpenrufs ausgefüllt. Nachdem man $1^1/_2$ Stunden lang in einem guten Windofen auf Weifsglut erhitzt hatte, fand man das Blech zusammengeschmolzen unter beträchtlicher Vermehrung seines Gewichts infolge der Fixation des Siliciums, welches doch nur in Form von Dampf durch die Wände des inneren Tiegels hindurch dringen konnte. Nimmt man statt des Lampenrufses ein Gemenge von Rufs und fein gepulvertem Rutil (Titansäure), so bleibt das Platinblech vollkommen unverändert und erleidet auch keine Gewichtszunahme. Die titanhaltige Schicht widersetzt sich also dem Transport des Siliciums.

Ein Gemenge von fein verteiltem Eisen und Kohle erwies sich dagegen als unwirksam.

Es scheint aus dieser Thatsache hervorzugehen, dafs der Stickstoff beim Transport des Siliciums eine Rolle spielt, und dafs man diese Erscheinung durch Anwendung einer Substanz, welche den Stickstoff zurückhält verhindern kann. Vielleicht bildet sich unter der doppelten Einwirkung des Stickstoffes und des Kohlenstoffs auf das Silicium ein flüchtiges Stickstoffsilicium, welches sein Silicium an das Platin abtritt.

Der folgende Versuch zeigt die heftige Einwirkung von Stickstoff auf Silicium bei Gegenwart eines reduzierenden Elementes. Es wurde ein Strom trocknes Ammoniakgas durch eine rotglühende Porzellanröhre geleitet. Die inneren Wände der Röhre zeigten sich in aufserordentlicher Weise angegriffen. Die heifsesten Stellen waren aufgeblasen und total verändert. Ein Gemenge von freiem Stickstoff und Wasserstoff brachte bei weitem nicht diese Wirkung hervor.

Die Flüchtigkeit des freien Siliciums in hoher Temperatur ist zu schwach, um die Veränderung des Platins in der Entfernung zu erklären. Die Vff. brachten einige Dezigramm eines krystallisierten Siliciums auf den Boden eines Tiegels aus Retortenkohle. Das Silicium war mit einer dünnen Scheibe der Retortenkohle bedeckt, auf welche man ein Platinblech legte. So vorbereitet, umgab man den Tiegel mit einer titanhaltigen Schicht und erhitzte bis zur hellsten Weifsglut. Das Metall hatte nachher sein Gewicht nur wenig verändert und sein Aussehen fast ganz bewahrt. Der Versuch wurde mehrmals mit demselben Erfolg wiederholt. Als man statt des krystallisierten Siliciums gepulvertes anwendete, so war das Platin unter Gewichtszunahme geschmolzen, während das Silicium an Gewicht abgenommen hatte. (C. r. **94.** 1710—13. [26.*] Juni).

Georg Watson jun. *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nickelsalze.* Stellt man durch Zusatz von Ammoniak zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Nickelsulfat eine ammoniakalische Lösung dieses Salzes dar und versetzt dieselbe mit

Wasserstoffsuperoxyd, so findet eine lebhafte Sauerstoffentwickelung statt, während die Salzlösung unverändert bleibt. Dasselbe Resultat tritt ein, wenn man Nickelhydroxydul in Wasser suspendiert und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. (Chem. N. **46.** 9. 7. Juli).

Berthelot, *Elektroylse des Wasserstoffsuperoxydes.* Die Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxydes hat die Aufmerksamkeit der Physiker von jeher angezogen wegen des doppelten Charakters des dabei entwickelten Sauerstoffes. Der Vf. hat die geringste elektromotorische Kraft bestimmt, welche zu dieser Elektrolyse bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (23 g per Liter) notwendig ist. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde in sehr verdünntem Zustande (3 g per Liter) angewendet, um soviel als möglich die Absorption des Wasserstoffes zu verhüten. Die Elektrolyse geht in verschiedener Weise von statten: bald treten Wasserstoff und Sauerstoff in normalem Zustande an beiden Polen auf, bald entwickelt sich nur Sauerstoff, während der Wasserstoff am negativen Pole absorbiert wird. Letztere Erscheinung tritt bei sehr schwachen elektromotorischen Kräften (z. B. unter Anwendung eines einzigen Zinkkadmium-Elementes) ein; sie fällt bei dieser Grenze mit der spontanen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes zusammen, und der elektrische Strom wirkt dann nur in der Weise, dafs er dieselbe beschleunigt. Erst unter dem Einflusse von 1 Daniell fängt der Wasserstoff an, sich zu entwickeln, und um so stärker, je mehr man die elektromotorische Kraft steigert.

Vergleichen wir nun die elektromotorischen Kräfte, die entsprechenden analytischen Reaktionen und die Wärmemengen, welche bei den letzteren verbraucht werden, miteinander.

1. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in seine Elemente, Wasserstoff und Sauerstoff:

$$HO_2 = H + O_2 \text{ absorbiert } \ldots\ldots\ldots -23{,}7 \text{ cal.}$$

Nun ist die elektromotorische Kraft von 1 Daniell das Resultat einer Reaktion, welche +24,5 cal Wärme entwickelt, also nur sehr unbedeutend mehr, als die bei der Zersetzung von 1 Äq. Wasserstoffsuperoxyd absorbierte Wärmemenge. Es herrscht also vollkommene Übereinstimmung zwischen der zur Erzeugung von Wasserstoff nötigen geringsten elektromotorischen Kraft und der zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes notwendigen Wärmemenge. Der Vf. will nicht weiter untersuchen, ob diese Abscheidung der freien Elemente in zwei verschiedenen Phasen geschieht, d. h. ob sich das Wasserstoffsuperoxyd zuerst in Sauerstoff und Wasser und letzteres dann in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt; er weist nur darauf hin, dafs die hierzu aufgewendete Energie notwendig der algebraischen Summe dieser beiden Effekte entspricht, denn die zur Zersetzung des Wassers notwendige elektromotorische Kraft (54,5°) steht nicht zur Verfügung. Hier wie im allgemeinen bei allen elektrolytischen Erscheinungen kommen bei der Berechnung der notwendigen elektromotorischen Kraft nur der Anfangs- und der Endzustand in betracht. Dasselbe gilt für den Fall, wenn die Flüssigkeit zur Erhöhung ihrer Leitungsfähigkeit mit Schwefelsäure angesäuert ist. Welches auch immer die wahre Ursache der erhöhten Leitungsfähigkeit sein möge, so kommt sie bei der Berechnung nicht in betracht, denn die Schwefelsäure findet sich am Ende des Versuches unverändert wieder, abgesehen von dem geringen Wasserverluste; hierbei wird nur eine sehr kleine, nicht mefsbare Wärmemenge absorbiert. Demnach ist die Summe der zur Zersetzung von 1 Äq. angesäuertem Wasser nötigen Energien ebenso grofs, als die zur Zersetzung von 1 Äq. reinem Wasser nötige, nämlich 34,5 cal, und aus demselben Grunde ist zur Zersetzung von 1 Äq. angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd die gleiche Summe von Energien nötig, wie zur Zersetzung von 1 Äq. mit reinem Wasser verdünntem Wasserstoffsuperoxyd, nämlich 23,7 cal. Bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft kommt also nur diese Zahl in betracht.

2. Wenn die Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxydes ohne Wasserstoffentwickelung stattfindet, so kann man annehmen, entweder dafs dasselbe sich in Wasser und Sauerstoff zersetzt, oder dafs eine sekundäre Reaktion eintritt, infolge deren der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff durch Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird und sich 2 Äq. gewöhnliches Wasser bilden. Diese letztere Reaktion:

$$HO_2 + H = 2HO \text{ entwickelt } \ldots\ldots\ldots +45{,}3 \text{ cal,}$$

also mehr als bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in seine Elemente (—23,7 cal) absorbiert wird. Die totale analytische Reaktion wird also:

$$\begin{cases} HO_2 = H + O_2 \ldots\ldots\ldots -23{,}7 \text{ cal} \\ H + HO_2 = 2HO \ldots\ldots\ldots +45{,}3 \text{ „ ,} \end{cases}$$

also hat man:

$$2HO_2 = 2HO + O_2 \ldots\ldots\ldots +20{,}6 \text{ cal.}$$

Da bei dieser Reaktion Wärme frei wird, so kann sie sich selbst unter dem Einflusse sehr geringer elektromotorischer Kräfte vollziehen, d. h. die sekundäre Aktion fügt sich der fundamentalen hinzu nach dem vom Vf. entwickelten allgemeinen Gesetze.

Auf diese Weise erklären sich also die beiden verschiedenen Arten der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes und ihre Korrelation mit den elektromotorischen Kräften, durch welche jede derselben bewirkt wird. Übrigens können beide Zersetzungsarten neben einander verlaufen, ähnlich wie bei der Elektrolyse des Eisen- und des Mangansulfates.

Die Koexistenz spricht sich hier durch eine Variation der relativen Volume des Wasserstoffes und Sauerstoffes aus. Diese Volume können leider nicht mit denen, welche sich in einem eingeschalteten Voltameter entwickeln, verglichen werden, weil ein Teil des Wasserstoffsuperoxydes sich unabhängig vom Strome zersetzt.

3. Wenn man eine gröfsere elektromotorische Kraft braucht, als zur Zersetzung von angesäuertem Wasser (34,5 cal) nötig ist, strebt das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff nach Mafsgabe dieser dritten Reaktion zu wachsen, deren Wirkungen sich zu denen der beiden ersten addiren; allein ein Teil des Wasserstoffes wird doch immer durch das Wasserstoffsuperoxyd absorbiert. (C. r. **95**. 8—10. [3.*] Juli.)

Eug. Demarçay, Über die *Verdampfung der Metalle im Vakuum.* Man weifs, dafs selbst strengflüssige Metalle verflüchtigt werden können, wenn man hinreichend hohe Temperaturen, z. B. die des Voltabogens anwendet. Vf. hat Versuche angestellt in der Absicht, die Verdampfung unter Anwendung von vermindertem Druck schon bei niedriger Temperatur zu bewirken, was in der That gelungen ist. Alle Metalle zeigten Spuren von Verflüchtigung. Genauer studiert sind aber bis jetzt nur die am leichtesten flüchtigen Metalle: Kadmium, Zink, Antimon, Wismut, Blei und Zinn. Das Kadmium verdampfte bei 160°, das Zink bei 184°, das Antimon und Wismut bei 292°, das Blei und Zinn bei 360°. Die verdampften Mengen betrugen zwischen 5 und 15 mg in 24—48 Stunden. Bei erhöhter Temperatur wurden gröfsere Mengen erhalten. (C. r. **95**. 183—185. [24.*] Juli).

G. Guckelberger, Über *Ultramarin.* I. Abhandlung. (Lieb. Ann. **213**. 182—252. Ende Juni).

B. Brauner, Über das *Didym.* Cleve hat vor kurzem über ein neues Metall im Cerit berichtet, welches er durch *Di β* bezeichnet. Dasselbe ist weniger basisch als Lanthan und basischer als das Didym. Vf. weist darauf hin, dafs er denselben Gegenstand in seiner Untersuchung über die seltenen Erdmetalle (S. 150, 201, 229) behandelt hat. (C. r. **94**. 1718—19. [26.*] Juni).

P. T. Cleve, *Einige Bemerkungen über das Didym.* Vf. hat vor kurzem (S. 451) in einer vorläufigen Mitteilung über die wahrscheinliche Existenz eines neuen Elementes berichtet, welches zwischen dem Lanthan und dem Didym steht und das letztere in gewissen Mineralien begleitet. Als charakteristisch für dasselbe, welches er mit dem Symbol $Di - \beta$ bezeichnet, ist die Spektrallinie $\gamma = 4333{,}5$ zu betrachten, die sich nicht unter den von Thalèn im Jahre 1874 verzeichneten Linien des Lanthans und Didyms findet. Fortgesetzte Untersuchungen die der Vf. in Gemeinschaft mit Thalèn ausführte, haben nun aber gezeigt, dafs die Linie doch dem Lanthan angehört und nun, aus Irrtum in dem Spektrum desselben weggeblieben ist. Die Zeichnung enthält statt derselben eine andere Linie $\gamma = 4330$, welche im Spektrum des Lanthans nicht existiert, und hierdurch ist der Vf. getäuscht worden. Die Fraktionen zwischen dem Lanthan und Didym, welche der Vf. mit Thalèn dargestellt hat, machen es sehr wenig wahrscheinlich, dafs ein neues Element zwischen beiden Metallen existiert. Es scheint aus den Untersuchungen von Brauner hervorzugehen, dafs eine Abweichung im Atomgewicht existiert, aus der man, wie Brauner auch gethan hat, auf die Gegenwart eines fremden Oxydes schliefsen kann. Wenn dieses Metall neu ist, so bleibt das Decipium zu entdecken. Für jetzt ist es nicht sehr wahrscheinlich, dafs es durch Ammoniak nach dem Didym gefällt wird. (C. r. **95**. 33. [3.*] Juli).

Bohuslav Brauner, *Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle.* II. Mitt. (Vergl. S. 150. 201. 229). Nach einer kurzen historischen Einleitung beschreibt der Vf. die Beobachtungen, welche auf die Existenz eines vierten Ceritmetalles hinweisen. Es geht aus allem hervor, dafs die Chemie des Didyms jetzt beinahe eben so kompliziert wird, wie die Chemie des Erbiums, da sich das „Erbium" von Bahr und Bunsen bekanntlich später als ein Gemenge der folgenden Erden erwies: 1. das wahre Erbium, 2. Terbium, 3. Ytterbium, 4. Scandium, 5. Holmium, 6. Thulium, sowie noch anderer, wenig bekannter Erden. Aus der von dem Vf. ausgeführten Untersuchung der Funkenspektra der Ceriterden geht mit grofser Wahrscheinlichkeit hervor, dafs die Zahl der neuen im Cerit vorkommenden Erden keineswegs schon erschöpft ist. Aus diesem Grunde müssen auch die Untersuchungen über das höhere Oxyd des Didyms von neuem aufgenommen werden, um zu entscheiden, inwiefern die von dem Vff. aufgestellte Formel Di_2O_5 durch die Anwesenheit kleiner Mengen fremder Erden beeinflufst wird. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes soll nach

direkten Methoden ausgeführt werden müssen, um die den indirecten Methoden anhaftenden Fehler vollständig zu beseitigen. (Monatsh. f. Chem. **3**. 486—503).

Clemens Zimmermann, *Untersuchungen über das Uran. Reindarstellung von Uranoxydoxydul.* Krystallisierte Alkaliuranate. Reduktion der Uranylsalze. Spektralanalyse der reduzierten Uranylsalze. (Lieb. Ann. **213**. 285—321. Ende Juli; C.-Bl. 1881. 298. 676 und 1882. 355.)

Clemens Zimmermann, *Reduktion der Chromisalze.* (Lieb. Ann. **213**. 321—25. Ende Juli.)

Clemens Zimmermann, Über die *relative Beständigkeit der Chrom-, Molybdän-, Wolfram- und Uranoxyde in Beziehung zu den Atomgewichten dieser Elemente.* (Lieb. Ann. **213**. 327—29. Ende Juli.)

S. M. Jörgensen, *Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen.* (Forts. v. S. 452.) VI. Über die *normalen Erythrochromsalze:*

Erythrochromnitrat, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].5NO_6, H_2O$;
Erythrochrombromid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5, H_2O$;
Erythrochromsulfat, $(HO.Cr_2, 10NH_3)_2 5SO_4$;
Erythrochromchloridjodid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3]<^{.Cl}_{.J_8}, H_2O$;
Erythrochromplatinchlorid, $(HO.Cr_2, 10NH_3)_2, 5PtCl_6, 10H_2O$.

VII. Über die *basischen Erythrochromsalze.*

Basisches Erythrochrombromid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3]<^{.Br_4}_{.OH}, H_2O$;
basisches Erythrochromnitrat, $(HO).[Cr_2, 10NH_3]<^{.4NO_6}_{.OH}, 3^1/_2 H_2O$;
basisches Erythrochromdithionat, $(HO).[Cr_2, 10NH_3]<^{.2S_2O_6}_{.OH}, 2H_2O$.

VIII. *Theorie und Bildung der Chromammoniaksalze.*

(Journ. prakt. Chem. [2.] **25**. 398—430. Ende Juni. [April.] Kopenhagen.)

M. Richter, Über die *Einwirkung des doppeltchromsauren Kaliums auf Jodkalium und die Alkalität der einfach chromsauren Alkalien.* Nach Donath wirkt Kaliumdichromat auf Jodkalium nicht ein, wohl aber freie Kohlensäure, welche eine Jodabscheidung hervorbringt (**79**. 183). Dies steht im Widerspruche mit den Beobachtungen des Vf's., welcher zeigt, daſs auch Dichromat in gleicher Weise wirkt. Es läſst sich diese Reaktion also nicht zum Nachweise der freien Chromsäure, sondern richtiger zum Nachweise von Dichromat in Monochromat benutzen. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 368—74. Aug.)

Alex. Gorgeu, Über die *basischen Manganosalze.* Das basische Sulfat des Mangans, $3MnO, 2SO_3 + 3HO$, von dem Vf. in seiner letzten Mitteilung sprach, bildet mit den alkalischen Sulfaten Doppelsalze, welche in betreff ihrer Zusammensetzung, ihrer Gestalt und ihrer Eigenschaften untereinander eine groſse Ähnlichkeit besitzen. Die Formeln, durch welche diese Salze ausgedrückt werden können, sind:

$$(3MnO, 2SO_3 + 3HO) + KO, SO_3,$$
$$(3MnO, 2SO_3 + 3HO) + NH_3HO, SO_3,$$
$$(3MnO, 2SO_3 + 3HO) + NaO, SO_3 + 2HO.$$

E. Bertrand hat die mikroskopischen Krystalle dieser Salze untersucht und gefunden, daſs das Kalisalz dem rhombischen Systeme mit einem Winkel von etwa 106° angehört. Das Ammoniaksalz ist diesem ganz ähnlich mit einem wenig abweichenden Winkel. Was das Natronsalz betrifft, so führten die Beobachtungen zu keinem absolut sicheren Resultate, doch scheint es demselben Systeme anzugehören. Jedenfalls sind also die beiden ersten Salze isomorph. Alle drei Salze werden durch Wasser zersetzt: das alkalische Sulfat wird gelöst und das Manganosubsulfat allmählich zersetzt unter Abscheidung von unlöslichem Manganoxydul, welches sich an der Luft in basisches manganigsaures Manganoxydul, $2MnO, MnO_2$, umwandelt. In Salzsäure lösen sich die frisch bereiteten Doppelsalze, ohne sich zu färben. Beim Erwärmen geben sie ihr Wasser ab, das Kalisalz über 20°, das Ammoniaksalz über 180°, das Natronsalz über 130°. Nach dem Glühen hinterläſst das Ammoniaksalz einen vollkommen löslichen Rückstand von wasserfreiem Manganosulfat. Das Kali- und Natronsalz verlieren beim Glühen an der Luft ebenfalls ihr Wasser und hinterlassen als Rückstand ein Gemenge, welches auf 2 Äq. Manganosulfat Äq. Alkalisulfat enthält.

Die Darstellung dieser beiden Salze ist sehr einfach. Das Kali- und Natronsalz entstehen, wenn man in eine siedende 20 prozentige Lösung von krystallisiertem Manganosulfat und einer äquivalenten Menge Alkalisulfat nach und nach eine verdünnte Alkalilösung gießt, bis der Niederschlag sich nicht mehr löst; aus der filtrierten Lösung setzen sich dann beim Abkühlen die krystallisierten Doppelsalze ab. Zur Darstellung des Ammoniaksalzes erhitzt man nur bis 80° und setzt Ammoniak tropfenweise hinzu, bis die Krystalle entstehen. (C. r. **95**. 82—84. [10.*] Juli.)

H. Baubigny, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat in essigsaurer Lösung.* Wenn man eine neutrale, wässerige Lösung von Nickelsulfat mit Essigsäure versetzt, bei 0° mit Schwefelwasserstoff sättigt und in einem geschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, so findet bei verdünnten Lösungen nur eine äußerst langsame Einwirkung statt. Der Einfluß der Essigsäure steht demnach außer Zweifel. Mit zunehmender Konzentration aber wird die Einwirkung merklich beschleunigt. Man muß, um hier die Wirkung aufzuheben, steigende Mengen von Essigsäure hinzufügen. In der Wärme dagegen, z. B. bei 100° und in geschlossenen Gefäßen ist die Einwirkung der Essigsäure gleich Null. (C. r. **94**. 1715—17. [26.*] Juni).

H. Baubigny, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelchlorür.* Gewisse Metallchloride sind bekanntlich schwerer in Sulfide umzuwandeln als die entsprechenden Sulfate, wenn man sie unter gleichen Umständen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Um zu untersuchen, ob dies auch für das Nickel gilt nahm Vf. äquivalente Mengen Sulfat und Chlorür und fand, daß bei gleicher Behandlung das erstere rascher in Sulfid umgewandelt wird, als das letztere. Im übrigen gilt das, was der Vf. für das Verhalten des Chlorürs gesagt hat, auch für das Sulfat. Man kann also im allgemeinen sagen, daß die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Nickelsalze abhängt: 1) von dem Verhältnis der Säure zu dem Metall, 2) von der Natur der Säure, 3) von der Temperatur, 4) von der Dauer des Versuchs, 5) von dem relativen Sättigungsgrade der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, d. h. von der Spannung dieses Gases und 6) in der Wärme, von dem Verhältnis des Gases und der Flüssigkeit in dem geschlossenen Raum. Da soviel Umstände auf das Resultat von Einfluß sind, so erklärt sich zur Genüge die Verschiedenheit der Angaben, welche über die Trennung des Nickels von Zink, Kadmium, Kupfer etc. mittels Schwefelwasserstoff gemacht worden sind. (C. r. **95**. 34—36. [3.*] Juli).

Rudolph Weber, Über *salpetersaures Zinn.* Nach einer älteren Beobachtung von Proust bildet sich bei der Auflösung von Zinn in verdünnter kalter Salpetersäure salpetersaures Zinnoxyd neben salpetersaurem Ammoniak. Jenes Salz erhielt der Vf. in fast reinem Zustand durch Eintragen von frisch bereitetem, braunem feuchten Zinnoxydul in Salpetersäure von 1,20 spez. Gew. unter Abkühlung durch Eiswasser bis zur Sättigung und Abkühlung der Lösung in einer Kältemischung auf — 20°. Die wasserhellen dünnen Blättchen, welche sich hierbei abscheiden, entsprechen der Formel $SnN_2O_8 + 20H_2O$. Außer diesem sehr leicht zerfließlichen und zersetzbaren Salze besteht noch ein basisches Salz $Sn_2N_2O_7$ welches beständiger ist als jenes und sich auf verschiedene Weise bilden kann. (J. pr. Chem. **26**. 121—31. 12. Aug. [Juni] Berlin).

Thos. Carnelley, *Einwirkung von Hitze auf Quecksilberchlorid bei vermindertem Druck.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 317—323; C. Bl. 1882. 229).

Étard, Über die *Isomerie der Cuprosulfite.* In einer früheren Note (S. 468) hat der Vf. gezeigt, daß durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Cupriacetat zuerst das Salz von Péan de Saint-Gilles $S_8O_{32}Cu'_2Cu''_{10}H_{10} + 21H_2O$ entsteht. Dieses geht durch fortgesetzte Einwirkung von schwefliger Säure in ein gelbes basisches Salz von der Zusammensetzung $S_8O_{32}Cu'_4Cu''_{14}, Cu_2O + 5H_2O$ über. Um diese neue Verbindung zu erhalten, leitet man einen Strom schwefliger Säure in eine auf 85° erwärmte Lösung von Cupriacetat. Das sich zuerst abscheidende flockige Salz wird bald sandig und gelb und hat dann die obige Zusammensetzung. Ist die Fällung desselben beendet, so setzt man die Einwirkung der schwefligen Säure noch länger fort, und es verwandelt sich das gelbe Salz vollständig durch eine neue Reduktion in das Chevreul'sche. Bei dieser Reaktion sind mehrere Umstände von Einfluß. Steigert man z. B. die Temperatur, so nimmt die Tendenz zur Bildung wasserärmerer Hydrate zu, die Essigsäure strebt sich von dem Acetat zu trennen, und zu gleicher Zeit fixirt sich die schweflige Säure mit größerer Schwierigkeit. Man kann auch die Zusammensetzung der Mischung durch Zusatz eines Überschusses von Wasser oder Essigsäure ändern.

Unter diesen Umständen läßt sich die Bildung einer großen Zahl Salze voraussehen, was auch in der That der Fall ist, und wenn man nun noch überdies die Temperatur ändert, so entsteht eine Reihe krystallisierter Salze, welche von hellbraun bis dunkelviolett eine vollständige Farbenskala zeigt. Diese Salze sind mehr oder weniger basische Sulfite. Eines derselben, welches mehrmals in violetten Krystallen erhalten wurde, hat die Formel $SO_3Cu_2, 9Cu_2O$ mit einem Gehalte von 96 p. c. Kupferoxydul.

Löst man krystallisierten Grünspan durch Kochen in käuflicher Essigsäure, filtriert die Lösung und leitet, während man sie wieder zum Sieden erhitzt, schweflige Säure hinein, so wird die grünliche Flüssigkeit dunkelblau, und bald entsteht ein aus weißen, perlmutterglänzenden Schüppchen bestehender Niederschlag. Man muß, sobald derselbe sich gebildet hat, mit dem Einleiten der schwefligen Säure aufhören, sonst verwandelt sich das weiße Salz in eines der oben angegebenen violetten basischen Salze. Man dekantiert rasch, filtriert und wäscht mit Alkohol und Äther. Dieses neue Salz besteht aus kleinen hexagonalen farblosen oder blaßgelben Tafeln, welche auf das polarisierte Licht einwirken.

Es hat die Zusammensetzung $SO_3Cu_2H_2O$, ist also Cuprosulfit. Bis jetzt war weder das Cupro- noch das Cuprisulfit genau bekannt.

Tagojsky (C. r. 1851) hat durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Cuprosoammoniumsulfit, $SO_3Cu_2,SO_3(NH_4)_2,2H_2O$, ein rotes Cuprosulfit erhalten, doch wurde dies später von Péan de Saint-Gilles bestritten. Indem der Vf. diesen Versuch wiederholte, fand er, daß man das rote Salz von Tagojsky leicht in reichlicher Menge erhält, wenn man das genannte Ammoniumsalz mit einem großen Überschusse von schwefliger Säure, die man wiederholt erneuert, längere Zeit digeriert. Das Ammoniumsalz, welches hexagonal und farblos ist, verwandelt sich vollständig in ziegelrote, prismatische Krystalle, welche auf das polarisierte Licht einwirken. Man erhält das Salz noch leichter, wenn man schweflige Säure auf eine Lösung des Salzes $SO_3Cu_2,SO_3Na_2,2H_2O$ einwirken läßt, welche fast unmittelbar in das rote Salz übergeht. Weder das rote noch das weiße Sulfit enthält Cupricum. Die empirische Formel des roten Cuprosulfites ist SO_3Cu_2,H_2O; es bildet sich nach der Gleichung:

$$SO_3Cu_2,SO_3Na_2,2H_2O + SO_3H_2 = SO_3Cu_2H_2O + H_2O + 2SO_3NaH.$$

Hiernach existieren also zwei isomere Cuprosulfite: ein weißes von der Dichte 3,83 bei 15° und ein rotes von der Dichte 4,46 bei 15°.

Jenes scheint das normale Sulfit zu sein, entsprechend dem farblosen Chlorür und dem Cuproacetat; das zweite sieht der Vf. als eine polymere Verbindung an und nennt es *Cuproisosulfit*. Das weiße Salz läßt sich in das rote umwandeln, wenn man es einige Stunden lang mit schwefliger Säure in geschlossenen Röhren digeriert. Die weißen hexagonalen Tafeln verwandeln sich rasch in rote Prismen, vielleicht indem sie zuerst in ein saures Cuprosulfit übergehen. Die Zusammensetzung eines Derivates des roten Sulfites, über welches Vf. nächstens berichten wird, macht es wahrscheinlich, daß dieses Salz der Reihe von Sulfiten mit S_8 angehört. Es würde dann ein Cuprooctosulfit von der Formel $S_8O_{32}(Cu')_{16}H_{16}$ sein. (C. r. **95**. 36—38. [3.*] Juli.)

Étard, *Derivate der Cuprosulfite.* Die beiden in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen isomeren Cuprosulfite zeigen außer den dort erwähnten physikalischen Verschiedenheiten auch ein verschiedenes chemisches Verhalten, indem sie zu verschiedenen Derivaten führen. (C. r. **95**. 137—40. [17.*] Juli.)

E. J. Maumené, *Einwirkung des Ammoniaks auf Kupferoxyd.* Zur Aufklärung dieser Reaktion hat Vf. verschiedene Versuche angestellt, welche ihn zu folgenden Schlüssen führen: 1) die Verbindung H_3NCuO das Cuprammoniumoxyd existiert nicht. 2) Die sogenannten Cuprammoniumsalze bestehen nicht aus H_3NCuO verbunden mit einer Säure, sondern enthalten stets mehr als 1 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Kupfer. Das Sulfat ist $SO_3(CuOH_3N,H_3N)$. Das Carbonat ist $(CO_2)_3(H_3N)_2CuO$. Das Phosphat ist $PO_5(CuO)_2(H_3N)_4$. Das Sulfat ist dreibasisch, das Carbonat einbasisch, das Phosphat sechsbasisch. (C. r. **95**. 223—27. [31.*] Juli).

A. Klepl, *Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol.* Chemisch reiner mittels Pottasche von Wasser befreiter Methylalkohol wurde einige Zeit mit entwässertem Kupfervitriol geschüttelt und stehen gelassen. Er nahm allmählich eine blaugrüne Färbung an, welche von aufgelöstem schwefelsauren Kupfer herrührte, während das ungelöste Salz weiß blieb. Fügt man zu einer so bereiteten Lösung etwa $^1/_{10}$ Vol. Wasser, dann noch eine geringe Menge entwässerten Kupfervitriol und schüttelt, so wird außer Wasser auch das aufgelöste schwefelsaure Kupfer mit niedergeschlagen und der wieder farblos gewordene Alkohol enthält kaum eine Spur von Kupfer. Dem entsprechend giebt wasserhaltiger Methylalkohol an entwässerten Kupfervitriol Wasser ab, ohne von dem Salze etwas aufzunehmen. Absoluter Methylalkohol vermag demnach wohl den amorphen, wasserfreien, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol zu lösen, während Äthylalkohol diese Eigenschaft nicht besitzt. Wenn sich Methylalkohol beim Schütteln mit entwässertem Kupfervitriol blaugrün färbt, so enthält er nur wenig oder gar kein Wasser mehr. (J. pr. Chem. **25**. 526—27, Mitte Juli).

F. Parmentier, *Einwirkung des Kaliumdimolybdates auf einige Oxyde.* Durch Er-

hitzen der Hydrate der Thonerde, des Eisenoxydes, des Chromoxydes mit Kaliumdimolybdat auf 150° in geschlossenen Röhren erhielt der Vf. krystallisierte Doppelsalze, welche löslich sind und sich durch Krystallisation reinigen lassen. Das Aluminiumsalz hat die Zusammensetzung:

$$(Al_2O_3,2KO)10MoO_3 + 15HO,$$

welche sich auch folgendermaſsen schreiben läſst:

$$Al_2O_3,3HO,6MoO_3 + 2(KO,HO,2MoO_3) + 10HO.$$

Auch bei Anwendung geglühter Oxyde findet eine Einwirkung statt. (C. r. **94.** 1713 bis 1715. [26.*] Juni.)

8. Technische Chemie.

Heinr. Debus, *Chemische Theorie des Schieſspulvers.* Die Hauptresultate dieser Arbeit sind folgende:

1. Die mittlere Zusammensetzung der Pulver von Waltham Abbey läſst sich durch die Symbole $16KNO_3 + 21{,}18C + 6{,}63S$ darstellen, und ein so zusammengesetztes Pulver verbrennt im Nobel-Abel'schen Apparate (hermetisch verschlossener stählerner Cylinder) nach der Gleichung:

$$16KNO_3 + 21C + 5S = 5K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2K_2S_2 + 13CO_2 + 3CO + 8N_2 \quad (1$$

Der Rest des Schwefels, 1,63 At., verbindet sich teilweise mit dem Wasserstoff der Kohle, teilweise mit dem Eisen des Apparates.

2. Die üblichen Jagd- und Militärpulver enthalten auf 16 Mol. Salpeter von 13 bis 22 At. Kohlenstoff und von 6 bis 8,4 At. Schwefel.

3. Ein aus Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetztes Pulver liefert nach vollendeter Verwandlung kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali, Zweifach-Schwefelkalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff als Verbrennungsprodukte.

4. Eine Erhöhung des Druckes während der Verbrennung scheint, caeteris paribus, die Menge des Kohlenoxydes zu verringern und damit die Menge des kohlensauren Kalis, des Zweifach-Schwefelkaliums und der Kohlensäure zu vergröſsern, die aber des schwefelsauren Kalis zu vermindern. Diese Schwankungen in den Verbrennungsprodukten sind jedoch unbedeutend.

5. Die Pulververbrennung besteht aus zwei verschiedenen, nach einander stattfindenden Prozessen: a. einem Oxydationsprozesse, während dessen schwefelsaures Kali, kohlensaures Kali, Kohlensäure und Stickstoff, vielleicht auch ein Teil des Kohlenoxydes, aber kein Schwefelkalium gebildet werden; b. einem Reduktionsprozesse, während dessen frei gebliebener Kohlenstoff reduzierend auf das im ersten Stadium der Verbrennung gebildete schwefelsaure Kali und freier Schwefel zersetzend auf das kohlensaure Kali einwirkt. Das Zweifach-Schwefelkalium wird während dieses zweiten Aktes der Verbrennung gebildet.

6. Das erste Stadium der Verbrennung, die eigentliche Explosion des Pulvers, findet selbst bei Schieſspulvern von sehr verschiedener Zusammensetzung nach der Gleichung:

$$10KNO_3 + 8C + 3S = 2K_2CO_3 + 3K_2SO_4 + 6CO_2 + 5N_2 \quad (2)$$

statt, da es jedoch wahrscheinlich ist, daſs sich zugleich Kohlenoxyd bildet, so wird man wohl richtiger den Vorgang durch:

$$16KNO_3 + 13C + 5S = 3K_2CO_3 + 5K_2SO_4 + 9CO_2 + CO + 8N_2 \quad (3$$

darstellen.

Die Pulverbestandteile und die Verbrennungsprodukte stehen nach Gleichung (3 nahe in denselben Verhältnissen wie nach Gleichung (2).

7. Das Verhältnis des Sauerstoffes im kohlensauren zu dem im schwefelsauren Kali und der Kohlensäure, wie es nach Gleichung (2) besteht, ist das einfachste Sauerstoffverhältnis, welches durch Verbrennung einer Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel zu schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, Kohlensäure und Stickstoff gebildet werden kann. In anderen Worten: die Gleichung (2) stellt die möglich einfachste Verteilung des Sauerstoffs des zersetzten Salpeters auf die genannten Verbrennungsprodukte dar. Da nun die molekularen Verhältnisse der Verbrennungsprodukte nach Gleichung (4) denen nach Gleichung (2) sehr nahe liegen, so folgt, daſs das Sauerstoffverhältnis der Verbrennungsprodukte nach Gleichung (3), dem möglich einfachsten nahe entspricht.

8. Erfolgt die Verbrennung nach Gleichung (3) also ohne Bildung von Schwefelkalium, so ist die Wärmeentwickelung die möglichst gröſste, welche eine Mischung von

Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel unter der Bedingung hervorbringen kann, daſs die Bildungswärmen von Kohlensäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali im möglichst einfachen Verhältnis zu einander stehen. Dies Verhältnis der Bildungswärmen ist:

$$3K_2CO_3 : 5K_2SO_4 : 9CO_2 = 1 : 2{,}05 : 1{,}04.$$

Die in dieser und der vorigen Nummer erwähnten Beziehungen der Wärmeentwickelung und Sauerstoffverteilung bedingen vielleicht die gröſsere Brennbarkeit der Mischung:

$$16KNO_3 + 13C + 5S$$

und veranlassen so, daſs die Bestandteile von Pulversorten sehr verschiedener Zusammensetzung im ersten Stadium im Verhältnisse dieser Mischung, nach Gleichung (3), verbrennen.

9. Die gebräuchlichen Pulversorten enthalten aber mehr Kohlenstoff und Schwefel, als Gleichung (3) verlangt. Dieser Mehrbetrag an Kohlenstoff und Schwefel bleibt am Ende des ersten Aktes der Verbrennung übrig. Der Kohlenstoff wirkt nun auf das schwefelsaure Kali nach der Gleichung:

$$4K_2SO_4 + 7C = 2K_2CO_3 + 2K_2S_2 + 5CO_2, \qquad (4)$$

der Schwefel auf das kohlensaure Kali nach:

$$4K_2CO_3 + 7S = K_2SO_4 + 3K_2S_2 + 4CO_2, \qquad (5)$$

und beide vereinigt bilden das zweite Stadium der Pulververbrennung. Diese Reaktionen sind endothermische, Wärme wird nicht entwickelt, sondern verbraucht, sie sind nicht explosiver Natur, sondern verlaufen verhältnismäſsig langsam, so daſs sie in der Praxis wohl selten zum Abschluſs kommen. Die Reaktionen während des zweiten Stadiums der Verbrennung setzen einen Teil des Wärmevorrats der festen Produkte, K_2CO_3 und K_2SO_4, in Gasdruck um.

10. Bezeichnen x, y und z positive Zahlen und a die Zahl, welche anzeigt, wieviel Moleküle Kohlenoxyd bei vollständiger Metamorphose einer gegebenen Pulvermischung von Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel entwickelt werden, dann berechnen sich die Quantitäten der Verbrennungsprodukte in Molekülen nach der Gleichung:

$$xKNO_3 + yC + zS = \begin{cases} \ \ {}^1/_{28}\,[\,4x + 8y - 16z - 4a]K_2CO_3 \\ + {}^1/_{28}\,[20x - 16y + 4z + 8a]K_2SO_4 \\ + {}^1/_{28}\,[-10x + 8y + 12z - 4a]K_2S_2 \\ + {}^1/_{28}\,[-4x + 20y + 16z - 24a]CO_2 \\ + aCO \\ + {}^1/_2\,x\,N_2 \end{cases} \qquad (6)$$

11. Unter der Voraussetzung, daſs x = 16 und a = 0, berechnet sich das Volum des bei der Verbrennung entwickelten Gases nach der Gleichung:

$$V = \frac{160 + 20y + 16z}{14} \qquad (7)$$

und die der Wärmeeinheiten nach:

$$W = 1000\,[1827{,}154 - 16{,}925\,y - 8{,}788\,z]. \qquad (8)$$

Mit einer Zunahme von y und z wächst die Gas-, und vermindert sich die Wärmemenge, und umgekehrt. Eine Mischung von:

$$16KNO_3 + 8C + 8S$$

entwickelt von allen möglichen Mischungen, welche 16 Mol. Salpeter enthalten und gerade auf zu K_2CO_3, K_2SO_4, K_2S_2, CO_2 und N_2, oder nur zu drei oder vier von diesen Produkten verbrennen können, die gröſste Wärme- und kleinste Gasmenge, sowie eine Mischung von:

$$16KNO_3 + 24C + 16S$$

die gröſste Gas- und kleinste Wärmemenge.

12. Das Produkt der Gas- und Wärmemengen läſst sich als Maſs für die Leistungsfähigkeit oder Arbeit bei Vergleichung verschiedener Pulversorten benutzen. Der Ausdruck (11) (s. S. 39 des Orig.), das Produkt dieser beiden Gröſsen, auf die geometrische Konstruktion der Koëffizienten der Gleichung (13) (s. S. 41 des Orig.), angewandt, ergiebt, daſs von allen Mischungen von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel, welche nach dieser

Gleichung verbrennen können, die, welche der Menge und Zusammensetzung nach durch die Symbole:

$$16KNO_3 + 8C + 8S$$

gegeben wird, die kleinste und die durch:

$$16KNO_3 + 24C + 16S$$

dargestellte, die gröfste Leistungsfähigkeit oder Arbeit, bei vollständiger Verbrennung entwickeln. Und derselbe Schlufs besteht noch hinsichtlich der Zusammensetzung, wenn man gleiche Gewichte verschiedener Pulvermischungen betrachtet.

13. Nach vorstehenden Resultaten läfst sich theoretisch die Zusammensetzung einer Pulvermischung angeben, welche bestimmten Anforderungen genügen soll.

Es folgt aus Gleichung (11) (s. o.), wenn man gleiche Gewichte verschiedener Pulvermischungen vergleicht, dafs eine Vermehrung des Schwefels über 8 Atome auf 16 Mol. Salpeter und 16 bis 24 At. Kohlenstoff entweder keine, oder eine nur unerhebliche Vermehrung der Leistungsfähigkeit zur Folge hat. Ein Pulver mit 8 Atomen Schwefel kann aber, wie ein Blick auf die geometrische Konstruktion der Koëffizienten der Gleichung (13) (s. o.) zeigt, nicht mehr als 22 Atome Kohlenstoff enthalten; eine Mischung also, welche 16 Mol. Salpeter, 22 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Schwefel enthält, entwickelt nahe dieselbe Wirkung, wie eine aus $16KNO_3 + 24C + 16S$ bestehende. Wäre also die Aufgabe gestellt, ein Pulver herzustellen, welches bei möglichst kleinem Kohlenstoff- und Schwefelgehalte mit nahe der gröfsten Leistungsfähigkeit ausgerüstet ist, so würde man die Mischung:

$$16KNO_3 + 22C + 8S$$

wählen. Die Militärpulver der meisten Nationen enthalten:

$$16KNO_3 + 21{,}2C + 6{,}6S,$$

Verhältnisse, die den theoretischen sehr nahe liegen.

14. Das Schiefspulver enthält jedoch keinen reinen Kohlenstoff, sondern neben diesem noch Wasserstoff und Sauerstoff in der Holzkohle. Der Sauerstoff wird mit einem Teile des Wasserstoffes als Wasser eliminiert, der Rest des Wasserstoffes aber giebt zur Entstehung von Ammoniak, Grubengas und Schwefelwasserstoff Veranlassung. Diese Nebenprodukte, welche nur 1—2 p. c. vom verbrannten Pulver betragen und mit der Explosion in keinem direkten Zusammenhange stehen, dürfen mithin unberücksichtigt bleiben.

15. Die Sprengpulver, welche einen Überschufs an Kohle enthalten, sollten infolge davon langsamer verbrennen. Durch einen gröfseren Wasserstoffgehalt der Kohle, d. h. weniger starkes Brennen derselben, sucht man die Brennbarkeit zu erhöhen. Der Sauerstoff der Kohle wird nicht als Wasser, sondern in Verbindung von Kohlenstoff, als Kohlenoxyd und Kohlensäure, während der Verbrennung dieser Sorten ausgeschieden. Ein aus der Fabrik von Curtis und Harvey stammendes Sprengpulver verbrannte im Nobel-Abel'schen Apparate nach der einfachen Gleichung:

$$4KNO_3 + 7C + 2S = K_2CO_3 + K_2S_2 + 3CO_2 + 3CO + 2N_2$$

mit der einfachen Sauerstoffverteilung:

$$K_2CO_3 : 3CO : 3CO_2 = 3 : 3 : 6.$$

(Lieb. Ann. **212**. 257—316 und **213**. 15—65; C.-Bl. 1882. 538.)

Kleine Mitteilungen.

Löschpapier, mit welchem man einen frisch entstandenen Tintenfleck nicht nur absaugen, sondern gleichzeitig zum Verschwinden bringen kann, fertigt man in der Weise an, dafs man dickes Löschpapier oder Löschkarton durch eine konzentrierte Lösung von Oxalsäure zieht und dann rasch trocknen läfst. Mit so zubereitetem Papiere ist man im stande, einen Tintenfleck durch einfaches Überdecken desselben verschwinden zu machen. (Pol. Notizbl. 1882. Nr. 9.)

Bergwerks- und Hüttenproduktion Österreichs im Jahre 1881:

Bergbauproduktion		Hüttenproduktion	
	Metr. Centner		Metr. Centner
Golderz	7 842	Gold	0,186
Silbererz	123 835	Silber	313,596
Quecksilbererz . . .	482 040	Quecksilber . . .	3 980,6
Kupfererz	44 452	Kupfer	4 819
Eisenerz	6 189 638	Frischroheisen . . .	3 378 436
Bleierz	135 424	Gufsroheisen . . .	417 962
Nickel- und Kobalterz .	400,33	Blei.	63 857
Zinkerz	273 398	Glätte	29 961
Zinnerz	10 514	Nickel- und Kobaltspeise .	—
Wismuterz. . . .	135,6	Zink	41 192
Antimonerz . . .	1 870	Zinn	394 .
Arsenikerz. . . .	—	Wismut	5,84
Uranerz	59	Antimon	839,60
Wolframerz . . .	625	Arsenik	—
Chromerz	2 952	Uranpräparate . . .	32
Schwefelerz . . .	89 178	Schwefel	4 356
Alaun- und Vitriolschiefer	811 518	Schwefelkohlenstoff . . .	1 779
		Eisenvitriol . . .	11 950
Manganerze . . .	91 097	Vitriolstein . . .	63 308
Graphit	133 792	Schwefelsäure und Oleum	142 677
Asphaltstein . . .	486	Alaun	20 404
Braunkohlen . . .	89 614 983	Mineralfarben (exkl. der Uranpräparate . .	14 674
Steinkohlen . . .	63 433 159		

(Österr. Ztschr. **30.** 440—41. 9. Sept.)

Zusammensetzung einiger sogen. deutschen Porter- oder Gesundheitsbiere, von E. Geissler. Da diese Biere Rekonvaleszenten und Schwachen nicht selten empfohlen werden, irgend welche Garantie für die Reinheit derselben aber nicht geleistet wird, auch der Verdacht nahe liegt, dafs dieselben, um sie recht dickflüssig zu machen, mit Traubenzucker oder Ähnlichem versetzt werden könnten, so unterzog Vf. einige dieser Biere einer speziellen Analyse. Er prüfte dieselben auch nach dem Verfahren von E. Dieterich (Arch. der Pharm. 1878) noch speziell durch Dialyse auf Kartoffelzucker, jedoch sämtlich mit negativem Erfolge.

Der Hoff'sche Malzextrakt wurde der Kuriosität halber mit analysiert, obgleich ja längst bekannt ist, dafs dasselbe kein reines Bier ist. Es zeigt sich dies auch hier deutlich an der geringen Menge der Eiweifskörper, an der grofsen Differenz zwischen dem Gesamtextrakte und der Summe von Zucker und Dextrin.

Die übrigen Biere wird man als rein bezeichnen können, und insbesondere entspricht das Hollack'sche Bier durch niedrigen Alkohol- und hohen Extraktgehalt wohl allen Anforderungen, die man an ein solches Bier stellen kann.

Es enthielten die deutschen Porter oder Malzextraktbiere von:

		Hoff	Werner	Grohmann	Hollack
Spezifisches Gewicht		1,0258	1,0385	1,0535	1,0638
Alkohol	p. c.	2,77	3,35	4,66	3,65
Extrakt	„	7,58	10,26	14,23	15,62
Eiweifs	„	0,28	nicht bestimmt	0,83	0,98
Zucker	„	0,8	do.	4,4	4,66
Dextrin und Gummi	„	1,08	do.	5,04	5,28
Freie Säure	„	0,32	0,31	0,315	0,32
Stammwürze	„	13,12	16,96	23,55	22,92
Asche	„	nicht best.	0,23	0,44	0,36
Phosphorsäure	„	do.	0,051	0,108	0,12

Die angegebenen Prozente sind sämtlich Gewichtsprozente.

Das Eiweifs wurde durch Multiplikation mit 6,25 aus dem Stickstoffe berechnet, welcher seinerseits ermittelt war durch Eindampfen von 25 ccm Bier im Hofmeister'schen Schälchen und Verbrennen desselben mit Natronkalk. Der Extrakt ist direkt bestimmt, bei 75 bis 80° C. getrocknet.

Zucker, sowie Dextrin und Gummi sind mit FEHLING'scher Lösung vor und nach dem Invertieren titriert. Die Phosphorsäure ist nach der Molybdänmethode bestimmt. Die Asche des GROHMANN'schen Bieres gab eine ziemlich starke Reaktion auf Schwefelsäure, die der anderen Biere nicht, vielleicht ist das erstgenannte Bier zur Konservierung mit einem unterschwefligsauren Salze versetzt worden. (Pharmaz. Centralh. **23.** 406. 31. Aug.)

Patente: F. C. NUTTER, London. *Ersatz für Fischbein.* Rohrstreifen werden mit einer Lösung von Eisennitrat, Blauholz und Vitriol getränkt. Sie werden dann mit Leinöl oder Firnis oder einer Lösung von Albumin behandelt und schließlich poliert. (E. P. 2429. 16. Juni 1880.) — E. PARRY, London, und T. H. COBLEY, Dunstable. *Fabrikation von Silicaten der alkalischen Erden.* Schmelzen von Sand, Soda und Kohle im Flammenofen, Auslaugen mit siedendem Wasser, Zersetzung der Lösung mit Ätzkalk. (E. P. 3554. 1. Sept. 1880.)

Inhalt: Baubigny, H., Einwirk. von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat in essigsaurer Lösung 61[illegible]; Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nickelchlorür 618. — Berg- und Hüttenproduktion Österreichs im Jahre 1881 622. — Berthelot, Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxydes 615. — Billaudot, Verarbeitung eines Selenerzes (Zorgit) von La Plata 610. — Brame, Ch., Verschiedene Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure 614. — Brauner, B., Didym 616; Chemie der Ceritmetalle 616. — Carnelley, Th., Einwirk. von Hitze auf Quecksilberchlorid 618. — Chroustchoff, P., Lösungswärme einiger Gemenge 611. — Cleve, P. T., Didym 616. — Corne, J., Phosphoreszenz und Oxydation des Phosphors 611; Darst. der Unterphosphorsäure 611. — Debus, H., Chem. Theorie des Schiefspulvers 620. — Demarçay, E., Verdampfung der Metalle im Vakuum 616. — Dunn, J. D., Löslichkeit der schwefligen Säure in Schwefelsäure 61[illegible]. — Étard, Isomerie der Cuprosulfite 618; Derivate der Cuprosulfite 619. — Filhol, E., und Senderens. Einige neutral reagierende Arseniate 613. — Geissler, E., Deutsche Porter- oder Gesundheitsbiere 623. — Gorgeu, A., Basische Manganosalze 617. — Guckelberger, G., Ultramarin 616. — Jörgensen, S. M., Chemie der Chromammoniakverbb. 617. — Johnstone, D. E., Darst. von Stickoxyd 610. — Klepl, A., Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol 619. — Löschpapier, 622. — Maumené, E. J., Einw. des Ammoniaks auf Kupferoxyd 619. — Nutter, F. C., Ersatz für Fischbein 624. — Parmentier, F., Einw. von Kaliumdimolybdat auf einige Oxyde 619. — Parry, E., und T. H. Cobley, Fabrikation von Silicaten der alkalischen Erden 624. — Pebal. L., und G. Schacherl, Dampfdichte der Unterchlorsäure 610. — Pfaundler, L. Explosion einer mit flüss. Kohlens. gefüllten Glasröhre 613. — Pictet, Schwarzer Phosphor 613. — Remsen, J., Umwandl. von Ozon in Sauerstoff durch Hitze 609. — Richter, M., Einw. des doppeltchromsauren Kaliums auf Jodkalium 617. — Schützenberger, P., und A. Colson, Silicium 614. — Schulze, H., Schwefelarsen in wässeriger Lösung 613. — Spring, W., Nichtexistenz der Pentathionsäure 610. — Taylor, Magnesium- und Natriumsulfocarbonat 614. — Thénard, P., Schwarzer Phosphor 613. — Wagner, A., Zersetzung des Stickoxyduls und eines Gemenges von Stickoxydul mit Stickoxyd 610. — Watson, G., Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Nickelsalze 614. — Weber, R., Salpetersaures Zinn 618. — Zimmermann, C., Uran 617; Reduktion der Chromisalze 61[illegible]; Relative Beständigk. der Chromoxyde etc. in Bezieh. zu den Atomgewichten dieser Elemente 617.

ANZEIGEN.

Herder'sche Verlagshandlung in Freiburg (Baden).

Soeben ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

LORSCHEID, Dr. J., Leitfaden der anorganischen Chemie. Mit 107 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck. gr. 8°. (VIII u. 250 S.) M. 2,80.

Von demselben Vf. sind im gleichen Verlage erschienen:

—— Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft. Mit 160 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck. **Achte, verbesserte und vermehrte Auflage.** gr. 8°. (VIII u. 304 S. und 3 Tabellen.) M. 3,60; geb. M. 4,20.

—— Lehrbuch der organischen Chemie. Mit 79 in den Text gedruckten Abbildungen, 5 Tabellen und 1 Tafel. **Dritte, verbesserte Auflage.** gr. 8°. (XII u. 270 S.) M. 3,60; geb. M. 4,20.

—— Leitfaden der organischen Chemie. Mit 25 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. (VIII u. 118 S.) M. 1,40; geb. 1,80.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 40. **Chemisches Central-Blatt.** 4. Oktober 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

N. Menschutkin, *Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren mit Hilfe ihrer Ätherifikationsdaten.* (Journ. prakt. Chem. **26.** 103—20. 12. Aug. [März.] Petersburg.)

Aug. Freund, Über *Trimethylen.* Diesem schon früher (**81.** 678) erwähnten Isomeren des Propylens kommt, wie Verfasser ausführlich erörtert, wahrscheinlich die Formel:

$$H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$

zu. (Monatsh. f. Chem. **3.** 625—35. 12. Aug. [13. Juli.])

F. Beilstein und **E. Wiegand,** Über einige *Reaktionen des Äthylenbromides.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1368—70. 26. [12.] Juni. St. Petersburg.)

F. Beilstein und **E. Wiegand,** Über *Propylenbromid.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1496 bis 1498. 10. Juli. [26. Juni.] St. Petersburg.)

F. Beilstein und **E. Wiegand,** Über die *Darstellung von Propylen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1498—99. 10. Juli. [26. Juni.] St. Petersburg.)

Ludwig Haitinger, Über das *Vorkommen organischer Basen im käuflichen Amylalkohol.* Eine zufällige Beobachtung, dafs Amylalkohol beim Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure geringe Mengen eines basischen Körpers abgab, veranlafste den Vf. zu weitergehenden Versuchen, welche ergaben, dafs die meisten käuflichen Amylalkohole sich in dieser Weise verhalten. Um die Natur des basischen Körpers festzustellen, wurden 2 g reiner, von Kahlbaum in Berlin bezogener Amylalkohol mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die wässerigen Flüssigkeiten eingeengt und mit überschüssiger Kalilauge destilliert. Es wurde ein stark alkalisch reagierendes Destillat erhalten, welches deutlichen Pyridingeruch zeigte und beim Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure ca. ein Gramm eines hygroskopischen, in hübschen Nadeln krystallisierenden Rückstandes lieferte. Dieser wurde mit Platinchlorid und soviel konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt, dafs der anfangs entstehende Niederschlag sich eben löste. Durch Einengen im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkalk wurden gut ausgebildete Krystalle eines Platindoppelsalzes erhalten, dessen krystallographische und chemische Untersuchung seine Identität mit dem Pyridinplatindoppelsalze ergab. Aufser *Pyridin* konnten in diesem Amylalkohol andere Basen nicht nachgewiesen werden. Andere Proben zeigten ein abweichendes Verhalten, indem nur wenig Pyridin, dagegen gröfsere Mengen einer anderen Base darin gefunden wurden, deren Natur nicht genau festzustellen war; wahrscheinlich liegt der Grund dieser Verschiedenheit in dem verschiedenen Ursprunge der Amylalkohole. Die Gesamtmenge variierte zwischen 0 und 0,1 p. c.; in der Regel betrug sie 0,04 p. c., ist also immer sehr unbedeutend, aber doch bedeutend genug, um bei Anwendung von *Amylalkohol zur Extrahierung von Alkaloiden* das Urteil des Analytikers zu trüben und unsicher zu machen. Vielleicht erklärt sich auch die giftige Wirkung des Amylalkohols hieraus. Vf. bemerkt schliefslich, dafs schon andere Chemiker stickstoffhaltige Körper in den Gärungsprodukten gefunden haben, aber meist nur in den flüchtigsten oder in den höchst siedenden Anteilen.

Was die Entstehung solcher Körper betrifft, so glaubten PINNER und KRÄMER, daſs die von ihnen gefundenen Basen aus intermediär gebildetem Aldehydammoniak entstanden seien, eine Erklärung, die aber für das fünf Kohlenstoffatome im Molekül enthaltende Pyridin nicht mehr zutreffend sein dürfte. Es wäre vielleicht einfacher, die Bildung der organischen Basen in einer eigentümlichen Zersetzung der Eiweiſskörper oder der Hefe zu suchen, welche möglicherweise bedingt ist durch die schon mehrmals beobachtete sog. salpetrige Gärung, bei der dann aus zuerst entstehendem Amylnitrat durch Wasserabspaltung Pyridin entstehen könnte. Eine andere, wenig Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchende Erklärung könnte sich auf die Annahme stützen, daſs die gefundenen Basen mit relativ niedrigem Kohlenstoffgehalte Zerfallprodukte seien von den wohl in allen zur Spiritusfabrikation benutzten Pflanzenteilen spurenweise vorkommenden Alkaloiden. (Monatshefte f. Chem. **3.** 688—92. 1. Sept. [20. Juli.])

Friedr. Reinitzer, *Analyse eines vegetabilischen Fettes.* Dieses Fett besaſs in seinen äuſseren Eigenschaften groſse Ähnlichkeit mit dem Dikafett, erwies sich aber doch als von demselben verschieden. Eine Untersuchung der demselben beigemengten Pflanzenfragmente machte es unzweifelhaft, daſs es von einer Anacardiacee abstammen müsse. Die chemische Untersuchung ergab, daſs es aus 57,88 p. c. Tristearin und 42,12 p. c. Trioleïn bestand. Durch den Umstand, daſs es bloſs diese beiden Glyceride enthält, erinnert es an die Sheabutter, unterscheidet sich aber von derselben ganz deutlich durch den Schmelzpunkt (41°) und das quantitative Verhältnis der beiden Säuren.

Hieran knüpft der Vf. die Mitteilung einiger Beobachtungen, die er bei der *Analyse dieses Fettes* gemacht hat. Zunächst hat er sich überzeugt, daſs der ölsaure Baryt nur im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden darf, da er bei 100° selbst bei gewöhnlichem Luftdrucke beständig Ölsäure verliert, wobei er sich in ein basisches Salz zu verwandeln scheint. Der stearinsaure Baryt dagegen erheischt diese Vorsicht nicht und kann unbeschadet bei 100° C. getrocknet werden. Ferner erscheint es erwähnenswert, daſs man bei der Darstellung der Ammonsalze der Fett- und Ölsäuren stets einen Überschuſs von Ammoniak in der Lösung lassen muſs, weil man sonst beim Erwärmen kein neutrales, sondern ein saures Salz erhält. (Monatsh. f. Chem. **3.** 266—71.)

E. Zatzek, *Zur Kenntnis des Bienenwachses.* Nachdem SCHALFEEF (**76.** 293) mitgeteilt, daſs er aus der nach der Vorschrift von BRODIE aus dem Bienenwachse dargestellten Cerotinsäure bei Anwendung der fraktionierten Fällung mit essigsaurem Bleioxyd verschiedene Säuren erhalten, von welchen er einer die Formel $C_{34}H_{68}O_2$ beilegte, hat Vf. in der Absicht, verschiedene Derivate der Cerotinsäure genauer zu untersuchen, diese Angabe von SCHALFEEF geprüft, dieselbe aber nicht bestätigt gefunden, indem er durch fraktionierte Fällung nur eine Säure erhielt, deren Analyse gut für die Formel der Cerotinsäure, $C_{24}H_{57}O_2$, durchaus aber nicht für die Formel $C_{34}H_{68}O_2$ paſste. (Monatsh. f. Chem. **3.** 677—79. 1. Sept. [20. Juli.])

Victor Meyer und **Alois Janny,** Über eine *neue Bildungsweise der α-Nitrosopropionsäure und die Wirkungsweise des Hydroxylamins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1525—29. 10. Juli. [27. Juni.] Zürich.)

Charles F. Mabery und **Rachel Lloyd,** Über die *Dibromjodakrylsäure und Chlorbromjodakrylsäure.* Die Leichtigkeit, mit welcher sich substituierte Akrylsäuren aus der Brompropiolsäure erhalten lassen (**81.** 534), veranlaſste die Vff., gleichzeitig mehrere Halogene darauf einwirken zu lassen. Aus Brompropiolsäure und Jodmonobromid erhielten sie Dibromjodakrylsäure, welche in Prismen des monoklinen Systemes krystallisiert, sich leicht in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Wasser löst und bei 139—140° schmilzt. Das Bariumsalz, $Ba(C_3Br_2JO_2)_2.3^1/_2H_2O$, krystallisiert in rhombischen Prismen, ist leicht löslich in heiſsem, schwer in kaltem Wasser. Das Calciumsalz, $Ca(C_3Br_2JO_2)_2$, krystallisiert in Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in heiſsem mehr löslich sind. Das Kaliumsalz, $KC_3Br_2JO_2$, bildet rhombische, sehr zerflieſsliche Tafeln. Das Silbersalz, $AgC_3Br_2JO_2$, krystallisiert in hexagonalen Blättchen. Wird die Dibromjodakrylsäure in einer geschlossenen Röhre auf 100° mit Brom erhitzt, so scheidet sich Jod ab und das Brom tritt an seine Stelle unter Bildung von Tribromakrylsäure, $C_3HBr_3O_2$.

Durch Erhitzen von Brompropiolsäure mit einer ätherischen Lösung von Jodmonochlorid entsteht Chlorbromjodakrylsäure, $C_3HClBrJO_2$, welche ebenfalls in monoklinen Prismen krystallisiert, leicht löslich in Äther, Alkohol und heiſsem Wasser, etwas weniger leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist und bei 115—116° schmilzt. Das Bariumsalz krystallisiert mit $3^1/_2H_2O$, das Calciumsalz mit $1H_2O$, das Kalium- und Silbersalz sind wasserfrei. (Amer. Chem. Journ. **4.** 92—100. Juni.)

Henry B. Hill und **Clement W. Andrews,** Über die *Relationen zwischen der Dibromakrylsäure und der Tribrompropionsäure.* (Amer. Chem. Journ. **4.** 176—83. Juli.)

W. H. Melville, *Krystallform der α-Dichlorakrylsäure.* Nach genauen Messungen

krystallisiert dieselbe im monoklinen Systeme, Axenverhältnis 1,1865 : 1 : 0,3637. (Amer. Chem. Journ. **4**. 174—76. Juli.)

Henry B. Hill, *Dibromakrylsäure*. Der Vf. hat die Dibromakrylsäure (**81**. 422 u. 534) jetzt in reinerem Zustande erhalten und verschiedene Salze derselben dargestellt. (Amer. Chem. Journ. **4**. 169—74. Juli.)

Jos. Frühling, Über *γ-Oxybuttersäure*. Trimethylenalkohol wurde durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in das Bromhydrin und dieses wiederum durch Erhitzen mit fein zerriebenem Cyankalium und Alkohol am Rückflufskühler in das Cyanhydrin umgewandelt. Das rohe Produkt erhielt man in Form einer gelben Flüssigkeit, welche wegen der leichten Zersetzbarkeit des Cyanhydrins nicht vollständig gereinigt werden konnte. Sowohl durch Einwirkung von Salzsäure im Wasserbade, sowie durch Kochen mit Kalilauge wurde die Umwandlung des Cyanhydrins in Oxybuttersäure bewirkt. Diese erwies sich als identisch mit der von A. Saytzeff (**73**. 803 und **82**. 36) durch Reduktion von Succinylchlorid erhaltenen normalen γ-Oxybuttersäure. (Monatsh. f. Chem. **3**. 696—704. 1. Sept. [20. Juli.] Lemberg.)

V. Merz und **W. Weith**, Über *synthetische Oxalsäure*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1507 bis 1513. 10. Juli. [26. Juni.] Zürich.)

F. Beilstein und **E. Wiegand**, Über *Isodibrombernsteinsäure*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1499—1500. 10. Juli. [26. Juni.] St. Petersburg.)

C. Duisburg, *Beiträge zur Kenntnis des Acetessigesters*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1378 bis 1388. 26. [9.] Juni. Jena; C.-Bl. 1882. 586.)

Beverly S. Burton, Über *Propylderivate und Zersetzungsprodukte des Acetessigesters*. (Forts. von S. 344.) (Amer. Chem. Journ. **4**. 27—34.)

L. J. Eriksson, *Einwirkung von Schwefelsäure auf das Thialdin*. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Thialdin erhielt Guareschi Äthylidendisulfosäure, $CH_3—CH<{SO_3H \atop SO_3H}$, woraus er schlofs, dafs das Thialdin zwei Atome Schwefel enthält, welche mit $CH_3—CH$ verbunden sind (**78**. 690). Die rationelle Formel mufs eine der folgenden sein:

$$N\left\langle{C_2H_4 \atop C_2H_4—S—C_2H_4—SH}\right. \quad \text{oder} \quad NH<{C_2H_4—S \atop C_2H_4—S}>C_2H_4.$$

Um zu finden, welche Formel die richtige ist, untersuchte man die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Thialdin. Brusewitz und Luthander (Öfversigt of K. S. Vet. Ak. Förh. 1865. 337) haben beobachtet, dafs die Salze des Thialdins mit Schwefelsäure und Phosphorsäure sich teilweise unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzen und dafs ein in Nadeln krystallisierender flüchtiger Körper entsteht. Nilson (Über das Thialdin, Dissert. 1866, Upsala) erhielt denselben Körper in einer zur Analyse ausreichenden Menge, welche 41,62 und 42,10 C, 7,20 und 7,86 H und 42,85 S ergab. Leicht gewinnt man ihn in beträchtlicher Menge, wenn man in einem geschlossenen Gefäfse das Thialdin mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt. Hierbei scheint sich das Thialdin vollständig in Ammoniak und den betreffenden Körper zu spalten. Nach der Reaktion erhält man ein Öl, welches sich beim Abkühlen zu einer Krystallmasse verdichtet. Der fragliche Körper verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann ihn mit Wasserdampf destillieren und er besitzt dann einen aromatischen Geruch; in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich leicht. Der Schmelzpunkt variiert zwischen 45, 55 und 60°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man einen weniger löslichen, weniger flüchtigen, ebenfalls krystallisierenden Körper von anderer Zusammensetzung, welcher unzweifelhaft identisch mit dem α-Acetthialdehyd von Klinger $(C_2H_4)_3S_3$ ist. Nimmt man an, dafs der ursprüngliche Körper hiermit verunreinigt ist, so lassen die Analysen den Schlufs zu, dafs jener die Formel $(C_2H_4)_3S_2O$ hat. Seine Entstehung aus Thialdin würde demnach durch die Formel:

$$NH<{C_2H_4—S \atop C_2H_4—S}>C_2H_4 + H_2O = NH_3 + O<{C_2H_4—S \atop C_2H_4—S}>C_2H_4$$

auszudrücken sein. Die dieser Zusammensetzung entsprechende Menge Ammoniak wurde in der That beim Versuche erhalten. Nach seiner Formel würde das Thialdin eine sekundäre Base sein, was nicht mit der von Hofmann gemachten Beobachtung, dafs es sich mit Methyljodid zu einer Ammoniumbase verbindet, übereinstimmt, wenn man nicht annehmen will, dafs es nicht der Stickstoff, sondern der Schwefel ist, der sich mit dem Methyljodid verbindet; dies wäre durch den Versuch zu entscheiden. (Bull. **38**. 129—31. 5. August.)

Conrad Natterer, Über *Monochloraldehyd*. Der Vf. erhielt diese Verbindung in Form eines Hydrates durch Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$CH_2Cl{-}CH{<}{OC_2H_5 \atop OC_2H_5} + {CO.OH \atop |\atop CO.OH} = {CO.OC_2H_5 \atop | \atop CO.OC_2H_5} + {CH_2Cl \atop | \atop CHO} + H_2O.$$

Dieses Hydrat ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich und krystallisiert aus diesen Lösungen in Form des monosymmetrischen Systemes:

$$a:b:c = 1{,}2972:1:0{,}5442;$$

$ac = 95^{\circ}14'$. Die trocknen Krystalle besitzen einen schwachen obstartigen Geruch; ihr Dampf greift die Schleimhäute heftig an und eine Lösung von ihnen erzeugt auf der Haut gelbe Flecken. Ihre wässerige Lösung reduziert kochende ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Der Schmelzpunkt ist nicht genau markiert (43—50°); Siedep. 85,5° (korr.) bei dem auf 0° red. Bar. 738 mm. Die Formel des Hydrates ist, wie sich aus der Dampfdichtebestimmung ergiebt, wahrscheinlich $2CH_2Cl.CHO + H_2O$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid wurde eine Verbindung von der Formel:

$$CH_2Cl.CH{<}{Cl \atop O.C_2H_3O},$$

und mit Natriumdisulfid $CH_2Cl{-}CH{<}{OH \atop OSO.ONa}$ erhalten. Letztere giebt nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol ein weißes Pulver mit nur $^1/_2H_2O$ und geht durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat wieder in Monochloraldehyd über.

Das Hydrat des Monochloraldehydes giebt durch Oxydation mit Salpetersäure Monochloressigsäure und kann, wenn es in Dampfform mit Chlorcalcium behandelt wird, in wasserfreien Monochloraldehyd übergeführt werden, welcher eine leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von äußerst scharfem Geruche (Siedep. 85—85,5°) ist und sich mit Wasser unter starker Erhitzung wieder verbindet. Schließlich bespricht Vf. noch zwei Polymere (ein amorphes und ein krystallisiertes) des Monochloraldehydes. (Monatsh. für Chem. **3**. 442—64. Wien, LIEBEN's Labor.)

Wilh. Fossek, *Vorläufige Mitteilung über einige neue Derivate des Isobutyraldehyds* (vergl. **81**. 685). Im Vereine mit der Wasser entziehenden Wirkung, welche Kalilauge auf Isobutyraldehyd durch Bildung von Kondensationsprodukten (hauptsächlich $C_8H_{14}O$) äußert, kommen noch zwei andere Eigenschaften zur Geltung, nämlich ihre zugleich oxydierende und reduzierende Wirkung. Durch das Zusammenwirken dieser Eigenschaften entstehen neben Isobuttersäure und Isobutylalkohol auch Säuren und Alkohole mit doppeltem Kohlenstoffgehalte. So konnte die Entstehung einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure von der Formel $C_8H_{16}O_3$ konstatiert werden, welche krystallinisch ist und bei 75—80° schmilzt; aus den bis jetzt noch nicht weiter untersuchten öligen Produkten, welche durch die Einwirkung von Kalilauge entstehen, konnten ferner zwei neutrale krystallinische Körper abgeschieden werden, welchen bei verschiedenen Eigenschaften die gleiche empirische Formel $C_8H_{18}O_2$ zukommt. Der eine stellt schöne tafelförmige Krystalle dar, welche in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind, pfeffermünzartig schmecken, bei 51,5° schmelzen und bei 222—223° überdestillieren. Dieser krystallinische Körper wird durch Acetylchlorid in ein Diacetat übergeführt, erweist sich also als ein zweiwertiger Alkohol. Wird seine wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entstehen zwei isomere, wasserklare, ölige Produkte, welche um ein H_2O ärmer als die Muttersubstanz sind, deren Zusammensetzung also der Formel $C_8H_{16}O$ entspricht. Von diesen Körpern ist der eine dünnflüssig, heftig nach Campher riechend und siedet bei 122—124°, während der andere geruchlos und dickflüssiger ist und erst bei 262—264° überdestilliert. Die Art der Entstehung des krystallinischen zweiwertigen Alkohols, sowie die Bildung H_2O-ärmerer Produkte durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erinnert an die Pinakone. Der zweite krystallisierte Körper, welchem ebenfalls die empirische Formel $C_8H_{18}O_2$ zukommt, hat ein von dem früher genannten abweichendes Krystallsystem, schmilzt bei 90° und destilliert erst bei höherer Temperatur als dieser über. (Monatsh. f. Chem. **3**. 622—24. 12. Aug. [13. Juli.] Wien, LIEBEN's Labor.)

Alfred Waage, *Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine durch eine Kältemischung gekühlte ätherische Lösung von Propionaldehyd wurde ein weißer flockiger Körper von der Zusammensetzung $C_3H_6O.NH_3$ erhalten. Wenn die Temperatur bis 0° steigt, so bildet sich ein Öl, dessen Analyse keine übereinstimmenden Resultate lieferte, da es beim Stehen Ammoniak ab-

giebt und schwer zu trocknen ist. Auch lehrt sein weiteres Verhalten, daſs es kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge ist.

Mit Säuren zusammengebracht, bildet es Ammoniaksalze, Propionaldehyd und das von Lieben und Zeisel dargestellte Kondensationsprodukt $C_6H_{10}O$. In Berührung mit Kohlensäure bilden sich aus dem Öle tafelförmige Krystalle von der empirischen Formel $C_{15}H_{28}N_2$. Welche Rolle die Kohlensäure bei der Bildung derselben spielt, ist vorläufig noch dunkel. Auch mit schwefliger Säure erhält man einen krystallinischen weiſsen Niederschlag. Erhitzt man das durch Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd erhaltene Rohprodukt in zugeschmolzenen Röhren durch einige Tage auf 200° C., so erhält man als Zersetzungsprodukte auſser Wasser und erheblichen Mengen Ammoniak eine tief dunkelbraune Flüssigkeit. Unterwirft man diese der Destillation, so destillieren zunächst (von 120—140° C.) stickstoffarme Fraktionen, welche das Kondensationsprodukt $C_6H_{10}O$ oder andere stickstofffreie Produkte zu enthalten scheinen, dann stickstoffhaltige Basen, deren eine bei ca. 160° C., eine andere, welche die Hauptmenge ausmacht, bei 190—195° C. siedet; dann gehen noch dunkelgelb gefärbte Partien über, das Thermometer steigt rasch über 350° und nun bleibt noch ein fester schwarzer Rückstand.

Da man durch fraktionierte Destillation diese Körper nicht reinigen kann, so löste man die Fraktionen von 170—210° C. in Salzsäure. Dabei schied sich ein stickstofffreies Harz und eine ölige Schicht aus, welche dem Geruche nach an Kohlenwasserstoffe erinnert, aber auſser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten muſs, wie die Elementaranalyse lehrte. Wahrscheinlich ist dieses Öl, welches von 180—200° C. siedet, ein Gemenge mehrerer Körper. Die Salzsäurelösung wird nun mit Kali versetzt und die ausgeschiedene Base der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge siedet zwischen 193 und 195° (korr.). Diese Base ist farblos und hat einen sehr an Pyridinbasen erinnernden Geruch. Die vollständige Reinigung geschieht nur durch Darstellung des Platindoppelsalzes, welches sehr hübsch in orangeroten rosettenförmig gruppierten Krystallen erhalten wird. Das Resultat der Analyse macht es wahrscheinlich, daſs dem Platinsalze die Formel $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ zukommt. Die freie Base wäre demnach ein Homologes vom Collidin, vielleicht das *Parvolin*, $C_9H_{13}N$; doch könnte sie auch ein Hydroprodukt von der Formel $C_9H_{15}N$ sein. Man kann sich dann den chemischen Prozeſs so vorstellen:

$$3C_3H_6O + NH_3 = C_9H_{15}N + 3H_2O.$$

Vf. macht diese noch sehr unvollständige Mitteilung nur zu dem Zwecke, sich das ungestörte Studium der vorliegenden Körper zu sichern. (Monatsh. f. Chem. **3.** 693—95. 1. Sept. [20. Juli.] Wien, Lieben's Labor.)

J. Sakurai, *Metallverbindungen zweiwertiger Kohlenwasserstoffe.* Wenn Methylenquecksilberjodid (**80.** 808) und Quecksilberchlorid miteinander gemischt werden und über die Mischung Alkohol gegossen wird, so beginnt nach einiger Zeit eine Einwirkung, wobei eine neue metallorganische Verbindung entsteht. Um diese in reinem Zustande zu erhalten, verfuhr der Vf. folgendermaſsen: Quecksilbermethylenjodid wurde mit Quecksilberchlorid im Verhältnisse von 468 (= CH_2HgJ_2) : 171 (= $HgCl_2$), beide fein gepulvert, gemischt und in einem Kolben mit Alkohol eine Stunde lang am Rückfluſskühler erhitzt. Die alkoholische Lösung setzte nach dem Erkalten eine weiſse, krystallinische Substanz ab; auf Zusatz von Wasser zu dem Inhalte der Flasche erhielt man eine neue Abscheidung zusammen mit dem Quecksilberjodid. Diese wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis sie frei von Quecksilberchlorid war, dann mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumjodid digeriert, um das Quecksilberjodid zu lösen und schlieſslich mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Der Niederschlag wurde zuerst zwischen Flieſspapier und dann über Schwefelsäure getrocknet, hiernach mit Äther in der Wärme digeriert und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich aus derselben schön krystallisierte, dünne, seideglänzende weiſse Tafeln aus, in denen die Gegenwart von Quecksilber, Jod, Chlor und einem Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden konnte. Dieser Körper ist löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, aber ganz unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 129°, erstarrt beim Abkühlen zu einer hellgelben Masse, welche bei derselben Temperatur wieder schmilzt und giebt beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium eine ölige Flüssigkeit von süſslichem, chloroformähnlichem Geruche. Die Analyse ergab im Mittel 67,363 Jod und 53,500 Quecksilber. Hieraus läſst sich die Formel CH_2HgJCl berechnen, welche 67,46 Jod und 53,12 Quecksilber verlangt. Nach der Bildungsweise, sowie auf grund der analytischen Resultate ist es nicht zweifelhaft, daſs dieser Körper Quecksilbermethylenchlorojodid ist und nach der Gleichung:

$$CH_2HgJ_2 + HgCl_2 = CH_2HgJCl + HgJCl$$

entseht. Da wie früher S. 52 gezeigt wurde, dem Quecksilbermethylenjodid die Formel $J(CH_2)HgJ$ zukommt, so fragt es sich, welches Jodatom in der neuen Verbindung durch Chlor ersetzt ist. Diese Frage läfst sich durch Untersuchung der Produkte, welche durch Einwirkung von Jod auf den Körper entstehen, beantworten; wenn derselbe die Formel $J(CH_2)HgCl$ hat, so mufs er durch Jod in Methylenjodid, $J_2(CH_2)$, und Quecksilberchlorojodid, HgClJ, zersetzt werden; kommt ihm dagegen die Konstitution $Cl(CH_2)HgJ$ zu, so mufs durch Einwirkung von Jod Methylenchlorojodid und Quecksilberjodid, $JCl(CH_2)$ und HgJ_2 entstehen. Die ölige Flüssigkeit, welche, wie oben erwähnt, durch Einwirkung von Jod auf das Quecksilbermethylenchlorojodid entsteht, enthält, wie sich ergab, sowohl Jod, als auch Chlor; sie siedet bei 129° und hat das spez. Gewicht 2,49 bei 20°. Die Analyse ergab 70,15 Jod und 21,30 Chlor, während die Formel CH_2JCl 71,95 Jod und 20,11 Chlor verlangt. Da hiernach das Zersetzungsprodukt in der That *Methylenchlorojodid* ist, so mufs der neuen Verbindung die Formel $Cl(CH_2)HgJ$ zukommen. (Journ. Chem. Soc. **41.** 360—63. Aug. London, Chem. Soc.)

Oechsner de Koninck, Über die *Pyridinbasen, welche vom Brucin abstammen.* Die Destillation des Brucins mit Kali ergiebt ölige Produkte, welche die gröfste Ähnlichkeit mit dem rohen Chinolin aus Cinchonin besitzen. 500 g dieser Öle wurden fraktioniert, und nach zehnmaliger Wiederholung hatte man folgende Fraktionen:

90—110°; 110—125°; 125—140°; 140—150°; 150—160°.

Die drei ersten Fraktionen enthielten neutrale und basische Produkte, die beiden letzten eine kleine Menge einer in Wasser unlöslichen Pyridinbase von der Zusammensetzung des Lutidins.

Die folgenden Fraktionen: 164—170°, 175—185° und 190—200° betrugen ihrer Menge nach 50, resp. 11 und 40 g, während die ersten Fraktionen nur sehr unbedeutend waren. Bei der Destillation des rohen Chinolins aus Cinchonin wurde Ähnliches beobachtet. Die Fraktion 164—170° enthielt eine bei 166° siedende, in Wasser unlösliche Base, welche die hauptsächlichsten Eigenschaften des β-Lutidins aus Cinchonin besafs. In der Fraktion 175—185° war ein bei 180—182° siedendes Collidin enthalten, welches höchst wahrscheinlich mit dem α-Collidin aus Cinchonin identisch war. Endlich in der Fraktion 190—200° fand sich eine bei 196° siedende Base, gleichfalls von der Zusammensetzung eines Collidins. Sie ist ohne Zweifel identisch mit dem β-Collidin, welches der Vf. in der Fraktion 190—200° des rohen Chinolins gefunden hat.

Hieraus geht hervor, dafs sowohl bei der Destillation des Brucins als auch des Cinchonins mit Kali zugleich zwei Reihen isomerer Pyridinbasen entstehen. (C. r. **95.** 298. [7.*] Aug.)

Amé Pictet, *Untersuchungen über das Chinolin und Lutidin.* 1. *Einwirkung von Monochlorhydrin, Epichlorhydrin und Chloressigäther auf Chinolin.* Keiner dieser Körper giebt, wenn er in molekularen Mengen mit Chinolin und etwas Wasser erhitzt wird, ein krystallinisches Produkt. Die Reaktion findet bei 100° statt, aber es wurden nur syrupartige, stark gefärbte Substanzen erhalten, welche selbst nach mehreren Monaten nicht krystallisierten und deren alkoholische Lösungen mit Äther keinen Niederschlag gaben.

2. *Einwirkung des Dichlorhydrins auf Chinolin.* Unter diesen Bedingungen erhält man aus beiden eine fast farblose Lösung, welche nach dem Abdampfen nur einen unkrystallisierbaren Rückstand hinterläfst. Setzt man aber Platinchlorid hinzu, so entsteht ein reichlicher braungelber Niederschlag, welcher ein Gemenge von zwei Chloroplatinaten ist. Diese lassen sich durch siedendes Wasser trennen; das eine ist sehr leicht löslich und krystallisiert beim Abkühlen in gelben Nadeln; das andere ist vollständig unlöslich und bildet, nachdem es durch Schwefelwasserstoff zersetzt und wieder erzeugt ist, ein amorphes, lebhaft gelbes Pulver. Das erstere dieser Chloroplatinate ist dasjenige des Chinolins. Das zweite enthält kein Krystallwasser; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_7N,C_3H_8Cl)_2PtCl_4$. Das Goldsalz, $C_9H_7N,C_3H_8Cl,AuCl_3$, ist löslich in warmem Wasser und krystallisiert daraus in Form kleiner gelber Schuppen, welche kein Krystallwasser enthalten. Bei der Einwirkung von Dichlorhydrin auf Chinolin bildet sich also salzsaures Chinolin und der Körper C_9H_7N,C_3H_8Cl nach der Gleichung:

$$2C_9H_7N + C_3H_6OCl_2 = C_9H_7N,C_3H_3Cl + C_9H_7N,HCl + H_2O.$$

Die Bildung des Chinolinchlorhydrates kann man ganz verhindern, wenn man in die Röhren etwas Bleioxyd thut, welches sich mit der bei der Reaktion austretenden Salzsäure verbindet, ehe sie auf das Chinolin einwirken kann. Man erhält dann eine wässerige Lösung, in welcher Platinchlorid einen in siedendem Wasser vollständig unlöslichen Niederschlag erzeugt, der nur aus dem Chloroplatinat des Körpers C_9H_7N,C_3H_8Cl be-

steht. Das Chlorhydrat, C_9H_7N,C_3H_5Cl, welches durch Zersetzung des Platinates mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, ist eine farblose, kaum krystallisierende, sehr zerfließliche Substanz; im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, schwärzt es sich bei 150° und verkohlt, ohne zu schmelzen. Es ist außerordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Kali erzeugt in seiner wässerigen Lösung einen weißen käsigen Niederschlag, welcher an der Luft grün wird, indem er sich zersetzt. Dieser Niederschlag ist löslich in Alkohol und erteilt demselben eine alkalische Reaktion, bleibt aber nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in Form eines blauen Öles, welches nicht mehr krystallisiert, zurück.

3. *Einwirkung von Tribromhydrin auf Chinolin.* Diese beiden Körper wirken, wenn sie in molekularen Mengen mit etwas Wasser gemischt und auf 100° erhitzt werden, aufeinander ein und geben eine schwärzliche Flüssigkeit, welche noch eine gewisse Menge Tribromhydrin enthält. Nach der Abscheidung des letzteren und dem Abdampfen hinterläßt die wässerige Lösung einen schwarzen, allmählich krystallisierenden Rückstand. Aus diesem wurde eine kleine Menge eines bromhaltigen Körpers extrahiert, welcher in kleinen weißen Nadeln krystallisierte. Die Menge desselben war aber zu gering, um ihn zu analysieren. Der Schmelzpunkt wurde bei 180° beobachtet.

4. *Einwirkung von Allyljodid auf Chinolin.* Beide Substanzen wirken schon in der Kälte aufeinander ein und geben eine schwärzliche Krystallmasse. Diese kann durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol in fast farblosem Zustande erhalten werden. Die Krystalle schmelzen bei 177,5° zu einer blutroten Flüssigkeit, welche 42,21 p. c. Jod enthält. Die Formel C_9H_7N,C_3H_5J verlangt 42,76 p. c. Mit dem β-Lutidin verbindet sich das Allyljodid gleichfalls zu einem krystallinischen Produkte.

5. *Einwirkung von Monochloressigsäure auf β-Lutidin.* Beide Körper (in molekularen Mengen) wirken bei 100° aufeinander ein und bilden eine braune teigige Masse, welche unter dem Exsiccator bald krystallisiert. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch und außerordentlich leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Äther eine Abscheidung weißer langer Nadeln, welche nach der Analyse das Chlorhydrat des Betaïns des β-Lutidins, $C_7H_9N{<}^{CH_2}_{O}{>}CO,HCl$, sind.

Diese Verbindung schmilzt bei 162,5° und zersetzt sich, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, unter Entwickelung gasförmiger Produkte. Bei 120° verändert sie sich nicht; ihre wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid einen hellgelben, in kaltem Wasser ziemlich löslichen Niederschlag. Silberoxyd, in der berechneten Menge zugesetzt, entzieht ihr alles Chlor und bildet eine Lösung, welche nach dem Abdampfen im Wasserbade krystallinische, zerfließliche Krusten hinterläßt, die das freie Betaïn sind. Eine Analyse konnte nicht ausgeführt werden.

Wird Chinolin in derselben Weise mit Chloressigsäure behandelt, so tritt die Reaktion schwieriger ein; nach längerem Erhitzen auf 100° erhält man eine rote, syrupartige, langsam krystallisierende Masse. Die Krystalle besitzen nach dem Abpressen, Auflösen in Alkohol und Wiederfällen mit Äther immer noch eine rote Färbung, welche nicht beseitigt werden konnte. (C. r. **95.** 300—3. [7.*] Aug.)

Zd. H. Skraup, *Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.* III. Mitt. (**81.** 198. 685). In dieser Arbeit beschreibt der Vf. die Darstellung und einige Derivate des m-Toluchinolins, um dasselbe mit dem früher dargestellten o- und p-Toluchinolin zu vergleichen (Monatsh. f. Chem. **3.** 381—85).

IV. Mitt. In dieser vierten Mitteilung teilt der Vf. seine Versuche mit über die Darstellung der Oxychinoline (o-, m- und p-) und deren Salze. Diese Versuche zeigen vor allem, daß die basischen Eigenschaften des Chinolins durch den Eintritt der Hydroxylgruppe, an welcher Stelle immer derselbe erfolgte, kaum abgeschwächt wurden, während doch die verschiedenen Chinolinbenzcarbonsäuren als Basen verschieden kräftig wirken. Auch die nitro- und halogenmonosubstituierten Oxychinoline, sowie die Acetyl- und Benzoyläther der Oxychinoline sind noch ziemlich stark basisch. Ferner ist hervorzuheben, daß das o-Oxychinolin fast nur Disubstitutionsprodukte liefert, die beiden anderen unter denselben Verhältnissen nur monosubstituierte Oxychinoline geben und, wie es scheint, nicht leicht weiter substituiert werden. (Monatsh. f. Chem. **3.** 531—69.)

Zd. H. Skraup, *Berichtigung.* Über *Cinchomeronsäure.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß in seiner Mitteilung „Über Cinchomeronsäure" (**80.** 262) der Schmelzpunkt der Cinchomeronsäure falsch angegeben ist; derselbe liegt nicht bei 158—159°, sondern bei 258—259°. (Ber. Chem. **15.** 1507. 10. Juli. [27. Juni.] Wien.)

J. Habermann und **M. Hönig,** Über die *Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten.* (Monatsh. f. Chem. **3.** 651—67. 1. Sept. [20. Juli.] Brünn.)

Worm Müller, Über die *Darstellung des Traubenzuckers nach Neubauer's Vorschrift mittels der Schwarz'schen Methode und seine Reinheit.* Diese Vorschrift liefert gute Re-

sultate, wenn man folgendermaſsen verfährt. In einer Mischung von 600 ccm 80 prozent. Alkohols und 30—40 ccm rauchender Salzsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur unter wiederholtem Schütteln im Laufe von 3—4 Wochen soviel fein pulverisierter Rohrzucker aufgelöst, wie aufgenommen werden kann. Die Lösung wird durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtriert, dann nach Verlauf von 1—2 Tagen an einem kühlen Orte stehen gelassen, und die Ausscheidung erfolgt im wesentlichen nach Verlauf von 4—6 Wochen. Wenn die Krystallmasse nicht mehr zunimmt, wird die Flüssigkeit abgegossen; es wird nun Alkohol von 90% zugesetzt, und die Mischung bleibt bis zum folgenden Tage stehen. Die Krystallmasse, welche eine zusammenhängende Schicht auf dem Boden bildet, wird dann mit einem Glasstabe zerstoſsen und auf ein Saugfilter gebracht. Sobald die Flüssigkeit auf diese Weise soviel wie möglich entfernt ist, wird die Masse unter absolutem Alkohol zerrieben und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, worauf sie wieder auf ein Saugfilter kommt, und dieser Reinigungsprozeſs wird wiederholt, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert. Dann wird der Traubenzucker 24—48 Stunden am besten an einem einigermaſsen warmen Orte (ca. 30—40°) und dann bei derselben Temperatur einige Tage über $CaCl_2$ getrocknet. Er ist jetzt bereits fast wasserfrei, aber da er gewöhnlich bei einer etwas niedrigen Temperatur als 146° (143—145°) schmilzt, muſs man ihn, um den letzten Rest des Wassers zu entfernen, bei höherer Temperatur trocknen. (J. prakt. Chem. **26.** 78—87. 12. Aug. Christiania.)

Jacob G. Otto, *Darstellung des Traubenzuckers und seine Titrierung mit Knapp'scher Flüssigkeit.* Diese Versuche sind auf Veranlassung von Worm Müller (s. o.) zur Prüfung der Resultate von Soxhlet über das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen (**80,** 245) ausgeführt worden und haben teilweise zu abweichenden Resultaten geführt. (J. prakt. Chem. **26.** 87—103. 12. Aug. Christiania).

Vieille, *Nitrocellulose.* Um das Maximum der Nitrifikation zu bestimmen, welche die Cellulose durch verlängertes Eintauchen in verdünnte Salpetersäure von verschiedener Konzentration erleidet, wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, welche folgende Resultate ergab:

Dichte der Salpetersäure	Zusammensetzung der Salpetersäure	Cubikzentimeter Stickoxyd, entwickelt aus 1 g des Produktes	Eigenschaften des Produktes
1,502	$NO_5 + 1{,}45\,HO$	202,1	Das Nitroprodukt sieht wie Baumwolle aus; es ist vollständig löslich in Essigäther, sehr wenig in Alkoholäther
1,497	—	197,9	
1,496	$NO_5 + 1{,}68\,HO$	194,4	Vollständig löslich in Essigäther und in Alkoholäther. Die Baumwolle ist nicht angegriffen.
1,492	—	187,3	
1,490	$NO_5 + 1{,}87\,HO$	183,7	
1,488	$NO_5 + 2{,}07\,HO$	165,7	Das Nitroprodukt sieht aus wie Baumwolle; es wird durch Essigäther und Alkoholäther gelatinös und fadenziehend.
1,483	$NO_5 + 2{,}13\,HO$	164,6	
1,476	$NO_5 + 2{,}27\,HO$	141,1 / 139,8	Die Baumwolle löst sich in der Säure und giebt eine durch Wasser fällbare dicke Flüssigkeit. Das so erhaltene Produkt bläht sich auf durch Einwirkung von Essigäther und wird gelatinös, ohne sich zu lösen. Alkoholäther ist ohne Einwirkung.
1,472	—	140,0	
1,469	$NO_5 + 2{,}50\,HO$	139,7	
1,463	—	128,6	Das Nitroprodukt bildet einen Teig. Essigäther und Alkoholäther sind ohne Einwirkung.
1,460	$NO_5 + 2{,}76\,HO$	122,7	
1,455	—	115,9	
1,450	$NO_5 + 3{,}08\,HO$	108,9	

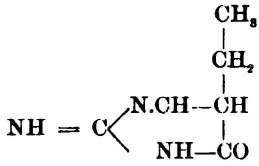
Um das Maximum der Nitrifikation zu erreichen, wurde die Baumwolle so lange eingetaucht, bis sie ihre Zusammensetzung nicht mehr änderte, und bis das Produkt mit Jod-Jodkalium keine schwarze oder dunkelgrüne Färbung mehr gab. Man sieht aus der Tabelle, wie eng die Grenze der Nitroprodukte ist, welche zur Bereitung von Collodium geeignet sind. (C. r. **95.** 132—35. [17.*] Juli.)

E. Duvillier, Über einige *Verbindungen aus der Gruppe der Kreatinine.* In einer früheren Mitteilung (**80.** 614) hat der Vf. über einige Körper aus der Gruppe der Kreatine und Kreatinine berichtet, von denen jene nach der Methode von STRECKER (zur Darstellung des Glykocyamins) und STRECKER und ROSENGARTEN (zur Darstellung des Kreatins), und diese nach der Methode von LIEBIG (Umwandlung des Kreatins in Kreatinin) erhalten waren. Er berichtet in der vorliegenden Arbeit über eine Fortsetzung dieser Untersuchung.

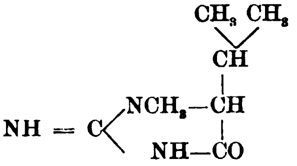
Methylamido-α-Butyrocyamidin oder α-Butyrylkreatinin. Läfst man eine konzentrierte, schwach ammoniakalische wässerige Lösung von Cyanamid (1 Mol.) auf Methylamido-α-Buttersäure (1 Mol.) nach den Angaben von STRECKER und ROSENGARTEN (Ann. **157.** 4) einwirken, so beobachtet man nach etwa einem Monate die Bildung einer geringen Menge blätteriger Krystalle. Die Menge derselben nimmt nach vier Monaten noch zu, später nicht mehr. Man trennt sie jetzt von der Mutterlauge und setzt zu der letzteren eine neue Quantität Cyanamid (ungefähr die Hälfte der zuerst angewendeten Menge) hinzu, worauf alsbald ein krystallinischer Niederschlag entsteht, der dem ersteren aufserordentlich gleicht. Dieser läfst sich durch Auflösen in siedendem Alkohol und Umkrystallisieren reinigen und bildet dann seideglänzende, feine Nadeln, welche unter dem Mikroskop wie kleine rechteckige Tafeln erscheinen. Nach der Analyse haben sie die Zusammensetzung des Methylamido-α-Butyrocyamidins; sonach hat sich dieses Kreatinin gebildet ohne vorhergehende Bildung des entsprechenden Kreatins. Man kann diese direkte Entstehung nicht der wasserentziehenden Einwirkung des zur Reinigung benutzten Alkohols zuschreiben, denn die aus der wässerigen Lösung bei Gegenwart von Ammoniak sich langsam abscheidenden Blätter waren ebenfalls Methylamido-α-Butyrocyamidin und enthielten nach der Analyse kein Krystallwasser und fast dieselbe Stickstoffmenge, wie die gereinigte.

Methylamidoisovalerocyamidin oder Isovalerylkreatinin. Diese Verbindung entsteht bei Gegenwart von Ammoniak aus einer gemischten wässerigen Lösung von 1 Mol. Cyanamid und 1 Mol. Methylamidoisovaleriansäure. Es scheiden sich daraus nach etwa einem Monate Krystallnadeln ab, deren Menge in den nächsten Monaten zunimmt; setzt man der Mutterlauge hiervon eine neue Menge Cyanamid zu, so erhält man wiederum eine Abscheidung von Krystallen, die den ersten gleichen. Sie lassen sich durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol reinigen und ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung des Methylamidoisovalerocyamidins.

Die Formeln dieser Verbindungen lassen sich folgendermafsen schreiben:



Methylamido-α-Butyrocyamidin



Methylamidoisovalerocyamidin

oder:

$C{<}^{NH}_{N-CO-CH.(NH.CH_3)-CH_2-CH_3}$,

Methylamido-α-Butyrocyamidin

$C{<}^{NH}_{N-CO-CH.(NH.CH_3)-CH{<}^{CH_3}_{CH_3}}$

Methylamidoisovalerocyamidin,

je nachdem man für die Konstitution der Kreatine und Kreatinine der Ansicht von STRECKER und ERLENMEYER oder der von KOLBE folgt. (C. r. **95.** 456—59. [4.*] Sept.)

W. G. Mixter, Über *Harnstoff aus Ammoniak und Kohlensäure.* Der Vf. bewirkte die Bildung von Harnstoff, indem er trocknes Ammoniak und trockne Kohlensäure derart in eine rotglühende Glasröhre leitete, dafs sie sich erst an der erhitzten Stelle mischten. Das Produkt setzte sich an einem kühleren Teile der Röhre ab, welcher indes immer noch heifs genug war, um die Kondensation von Ammoniumcarbamat und -carbonat zu verhüten. Wahrscheinlich geht die Bildung von Cyansäure voraus:

$$CO_2 + NH_3 = HCNO + H_2O.$$

Diese vereinigt sich im kälteren Teile der Röhre mit Ammoniak und bildet Harnstoff, was durch einen Versuch direkt bewiesen wurde. (Amer. Chem. J. **4.** 35—38.)

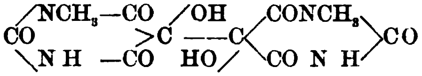
Hugo Schiff, Über *Akroleïnharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1393—97. 26. [12.] Juni. Florenz.)

Rud. Andreasch, Über *gemischte Alloxantine.* Liebig und Wöhler fanden in ihren klassischen Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, daſs sich Dialursäure und Alloxan quantitativ zu Alloxantin vereinigen, und vor kurzem hat Vf. in Gemeinschaft mit Maly für die Amalinsäure oder das Tetramethylalloxantin eine analoge Bildungsweise aus Dimethyldialursäure und Dimethylalloxan nachgewiesen.

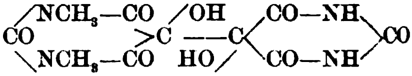
Diese Reaktion zwischen Dialursäure und Alloxan schien insoweit einer Verallgemeinerung fähig zu sein, als sich durch Kombinieren der methylierten und nicht methylierten Alloxanderivate eine Reihe von gemischten Alloxantinen erwarten lieſs, bei denen infolge ihrer Bildung die Methylgruppen eine unsymmetrische Verteilung in den beiden Alloxankernen des Alloxantins einnehmen muſsten. So lieſs sich durch Einwirkung von Dimethyldialursäure auf Alloxan und umgekehrt von Dialursäure auf Dimethylalloxan die Bildung eines unsymmetrischen Dimethylalloxantins vorhersehen. Der Versuch bestätigte dies. Mischt man eine Lösung von Dimethyldialursäure, die durch Reduktion des Dimethylalloxans mittels Schwefelwasserstoff in der Siedehitze erhalten wird, mit der äquivalenten Menge gewöhnlichen, aus Harnsäure dargestellten Alloxans, in wenig Wasser gelöst, so fällt oft schon augenblicklich oder bei stärkerer Verdünnung nach einiger Zeit ein Krystallmehl nieder, daſs die für die Alloxantine charakteristische Reaktion mit Baryt und Ammoniak zeigt. Die Analyse der gereinigten Substanz ergab die Formel eines gewässerten Dimethylalloxantins, $C_{10}H_{10}N_4O_8 + H_2O$, dessen Bildungsprozeſs sich durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Dimethyldialursäure}}{C_6H_8N_2O_4} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_4N_2O_5} = \underset{\text{Dimethylalloxantin}}{C_{10}H_{10}N_4O_8} + H_2O$$

darstellen läſst. Dieses Dimethylalloxantin ist mit dem früher (S. 304) beschriebenen, aus Theobromin gewonnenen isomer. Da dieses letztere aus Monomethylalloxan durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurde, müssen in ihm die Methylgruppen auf beide Alloxankerne verteilt sein, während bei dem oben beschriebenen, aus Dimethyldialursäure und Alloxan dargestellten Alloxantin beide Methylgruppen einem Alloxankerne angehören, wie folgende Formeln zeigen:



Aus Theobromin erhalten.



Aus Dimethyldialurs. u. Alloxan dargestellt.

Man wird daher das aus Theobromin erhaltene als *symmetrisches*, das andere dagegen als *unsymmetrisches Dimethylalloxantin* bezeichnen können.

Das unsymmetrische Dimethylalloxantin lieſs sich auch durch Vereinigung der gewöhnlichen Dialursäure mit Dimethylalloxan erwarten; ein diesbezüglicher Versuch, in welchem allerdings ein Überschuſs von Dimethylalloxan zur Verwendung kam, lieferte jedoch nur reine Amalinsäure, deren Bildung sich vielleicht in der Weise erklären läſst, daſs die zugesetzte Dialursäure einfach als Reduktionsmittel auf das überschüssige Dimethylalloxan wirkte und dieses in Amalinsäure überführte.

Monomethylalloxantin. Ein einfach methyliertes Alloxantin konnte durch Zusammenbringen von Methyldialursäure und Alloxan gebildet werden. Die dazu erforderliche und bisher noch unbekannte Monomethyldialursäure wurde durch Reduktion des Methylalloxans in folgender Weise darzustellen versucht.

Aus Theobromin durch Oxydation mit chlorsaurem Kalium dargestelltes Methylalloxan (a. a. O.), das, wie nebenbei bemerkt wird, selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure nur einen dicken, zähflüssigen Syrup ohne jede Spur einer Krystallisation bildet, wurde in Wasser gelöst und durch die siedende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Dabei schied sich nur sehr wenig Schwefel ab, dagegen trat starke Kohlensäureentwickelung ein, was wohl auf eine weitergehende Zersetzung hinweist; die filtrierte Lösung schied auch auf Zusatz von Alloxan nichts ab, Methyldialursäure war also nicht gebildet worden.

Da demnach diese Methode nicht zum Ziele führte, wurde das Methylalloxantin auf dem umgekehrten Wege, das ist durch Vereinigung von Dialursäure mit Monomethylalloxan darzustellen versucht. Die gemischten Lösungen äquivalenter Mengen beider Körper schieden alsbald einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich beim Stehen in der Kälte noch beträchtlich vermehrte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig warmem Wasser erhielt man Drusen dünner mikroskopischer Täfelchen von rhomboidalem Umrisse, die in ihrer Löslichkeit sich etwa wie gewöhnliches Alloxantin verhielten. Durch die Ammoniak- und Barytreaktion lieſs sich die Substanz als ein Alloxantin erkennen. und die Analyse zeigte, daſs das gesuchte Monomethylalloxantin vorlag.

Die Analyse ergab die Formel $C_9H_8N_4O_8 + 3H_2O$. Es wirken also auch Dialursäure und Monomethylalloxan in der erwarteten Weise aufeinander ein, indem sich unter Wasserabspaltung das betreffende Alloxantin nach der Gleichung:

$C_4H_4N_2O_4$	+	$C_5H_8N_2O_5$	=	$C_9H_8N_4O_8$	+ H_2O
Dialursäure		Methylalloxan		Methylalloxantin	

bildet. (Monatsh. f. Chem. **3**. 428—32. 28. [9.] Juni. Graz.)

Rud. Andreasch, Über *Cyamidoamalinsäure.* Durch Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin erhielt E. MULDER (1873) die Isoharnsäure nach dem Schema:

$C_8H_6N_4O_8$	+	CN_2H_2	=	$C_5H_4N_4O_3$	+	$C_4H_4N_2O_5$
Alloxantin		Cyanamid		Isoharnsäure		Alloxan.

Da dem Vf. eine gröfsere Menge von Tetramethylalloxantin zu Gebote stand, so gedachte er, an diesem Körper dieselbe Reaktion zu studieren, wobei, ein analoger Verlauf des Prozesses vorausgesetzt, die Dimethylisoharnsäure zu erwarten gewesen wäre.

Vier Gramm Amalinsäure wurden mit zwei Gramm Cyanamid und etwa 100 ccm Wasser in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt. Unter schwacher Kohlensäureentwickelung, die von einer Nebenzersetzung des Tetramethylalloxantins herrührt, löste sich dasselbe allmählich auf, und die heifs filtrierte, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit schied beim Erkalten ein aus kurzen Prismen zusammengesetztes farbloses Krystallpulver ab, welches die Amalinsäurereaktion mit Baryt nicht mehr zeigte. Die Mutterlauge liefert bei langsamem Eindampfen noch weitere Mengen dieses Produktes, aber von geringerer Reinheit und meist gelblicher Färbung, bei zu weit fortgesetztem Konzentrieren tritt schliefslich ein intensiver Isonitrilgeruch auf. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser gereinigt, stellte die Substanz kurze Nädelchen von starkem Glanze dar; beim langsameren Eindunsten auf dem Wasserbade erhält man wohl auch längere Prismen.

Der Körper ist in Alkohol und Äther löslich, schwer löslich in kaltem Wasser, wird aber von kochendem ziemlich reichlich aufgenommen. Der Schmelzpunkt läfst sich nicht bestimmen, da sich die Substanz beim Erhitzen unter Entwickelung purpurroter Dämpfe und der Bildung eines gleich gefärbten Sublimates zersetzt. Selbst schon während des Trocknens bei 90 oder 100° färbt sie sich merklich rot, weshalb die Analysen mit exsiccatortrockner Substanz ausgeführt wurden. Die Ausbeute aus obiger Menge beträgt ungefähr 2,5 g. Die Analyse lieferte erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren der Substanz übereinstimmende Zahlen, welche zu der Formel $C_{13}H_{14}N_6O_7$ führten. Ein Körper dieser Zusammensetzung leitet sich von der Amalinsäure durch einfache Addition von Cyanamid und Austritt von Wasser ab:

$C_{12}H_{14}N_4O_8$	+	CN_2H_2	=	$C_{13}H_{14}N_6O_7$	+	H_2O,
Amalinsäure		Cyanamid		Neuer Körper		

und derselbe kann demnach als *Cyamidoamalinsäure* bezeichnet werden.

Die Cyamidoamalinsäure wird von Ammoniak langsam ohne Farbenänderung aufgelöst, auf Zusatz von Silberlösung und Erwärmen tritt Reduktion ein. In Laugen löst sich die Substanz viel leichter, und die Lösung reduziert Silber schon in der Kälte, rascher und vollständiger beim Erhitzen. Auch Mineralsäuren nehmen die Cyamidoamalinsäure, deren Lösung selbst neutral reagiert, schon in der Kälte auf, ob ohne Veränderung, konnte wegen der verhältnismäfsig schweren Zugänglichkeit der Substanz nicht entschieden werden. Beim Kochen mit Lauge tritt der Geruch nach Methylamin auf, gleichzeitig wird Oxalsäure gebildet.

Es kann als auffallend hervorgehoben werden, dafs die Reaktion zwischen Amalinsäure und Cyanamid nicht in der Weise sich vollzieht, wie sie MULDER für das nicht methylierte Alloxantin gefunden hat, indem dabei keine Abspaltung von Dimethylalloxan eintritt, sondern sich die beiden Körper einfach unter Wasseraustritt vereinigen. Dieses verschiedene Verhalten von sich sonst so nahestehenden Verbindungen veranlafste den Vf., die Isoharnsäure MULDER's von neuem darzustellen. Das Produkt wurde nicht ganz farblos erhalten, sondern hatte einen schwach violetten Ton. Die weiteren Eigenschaften und auch die Zusammensetzung stimmten mit den Angaben MULDER's überein. (Monatsh. f. Chem. **3**. 433—35. 28. [9.] Juni. Graz.)

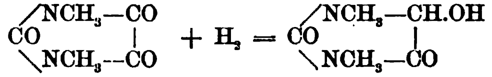
Rud. Andreasch, Über ein *Reduktionsprodukt des Cholestrophans, den Dimethylglyoxylharnstoff.* H. LIMPRICHT (**59**. 833) erhielt durch Reduktion des Oxalylharnstoffes mittels Zink und Salzsäure die dem Alloxantin entsprechende Verbindung aus der Parabansäurereihe, das Oxalantin nach der Gleichung:

$$2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = H_2O + C_6H_4N_4O_5.$$

Es war von Interesse zu untersuchen, ob sich aus dem Cholestrophan die entsprechende methylierte Verbindung darstellen ließe. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, daß sich die dimethylierte Parabansäure wesentlich anders verhält als die einfache Verbindung.

Zur Reduktion brachte Vf. das Cholestrophan in Partien von etwa 5 g in einen Cylinder, überschichtete mit 60—70 ccm Wasser, dem einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt waren und stellte mehrere Zinkblechstreifen hinein. Dabei verminderte sich in der schwach Wasserstoff entwickelnden Flüssigkeit das Cholestrophan sichtlich; von Zeit zu Zeit, sofern die Gasentwickelung sehr träge geworden, setzte Vf. wieder etwas konzentrierte Schwefelsäure zu, bis endlich alle Dimethylparabansäure verschwunden war, was bei obiger Menge meist in 24 Stunden eintrat. Behufs weiterer Verarbeitung wurde die farblose und vollständig klare Flüssigkeit vom ungelöst gebliebenen Zink abgegossen, etwaige freie Säure durch zugesetztes Zinkoxyd abgestumpft und das Filtrat am Wasserbade bei 60—70° eingeengt. Bei zunehmender Konzentration bemerkt man die Ausscheidung farbloser, ölartiger, auf der Salzlösung schwimmender Tropfen; man dampft ohne Rücksicht darauf so weit ein, bis sich Zinkvitriol ausscheidet, versetzt dann die noch warme Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols und trennt nach längerem Stehen die alkoholische Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Krystallmasse, die nach dem Auswaschen mit Alkohol keine organische Substanz mehr enthält und nur aus Zinksulfat besteht. Die vereinten alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestillieren des Weingeistes einen farblosen oder schwach gelblich gefärbten Syrup, der meist schon vollkommen aschefrei ist. Im Gegenfalle löst man denselben nochmals in sehr starkem Alkohol, wodurch die letzten Spuren Zinkvitriols entfernt werden. Nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure oder im Vakuum setzen sich in dem sehr zähe gewordenen Syrup kleine, aus konzentrisch angeordneten Nadeln bestehende Krystalldrusen an, die sich langsam vergrößern; reibt man nun mit einem Glasstabe, so erstarrt nach kurzem die ganze Masse zu einem festen krystallinischen Kuchen, etwa von dem Aussehen des käuflichen Traubenzuckers.

Der Körper ist in Alkohol und Wasser ungemein leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther; die syrupösen Lösungen erstarren meist sehr schwierig wieder. Die Analyse der abgepreßten und längere Zeit im Vakuum getrockneten Substanz führten zu der Formel eines *Dimethylglyoxylharnstoffes*, $C_5H_8N_2O_3$. Es geht also bei der beschriebenen Einwirkung die Reduktion weiter, als bei der gewöhnlichen Parabansäure, indem durch Anlagerung von einem Molekül Wasserstoff der Oxalsäurerest in den Rest der Glyoxylsäure übergeht, gemäß dem Schema:



Dimethyloxalylharnstoff   Dimethylglyoxylharnstoff.

Die Verbindung schmilzt schon unter 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die, weiter erhitzt, sich ohne Zersetzung verflüchtigt und zu öligen Tropfen an den kälteren Teilen des Röhrchens sublimiert. Die wässerige Lösung reagiert neutral und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Durch oxydierende Substanzen wird der Dimethylglyoxylharnstoff in Cholestrophan zurückverwandelt; kocht man die Lösung z. B. mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so färbte sie sich grün, und beim hierauf folgenden Ausschütteln mit Äther nimmt dieser nur Cholestrophan auf. Bei der Einwirkung von Barythydrat auf Dimethylglyoxylharnstoff bilden sich als wesentliche Zersetzungsprodukte: Methylamin, Kohlensäure, Oxalsäure und Glykolsäure nach der Gleichung:

$$2C_5H_8N_2O_3 + 5H_2O = 4CH_3NH_2 + 2CO_2 + C_2H_2O_4 + C_2H_4O_3.$$

(Monatsh. f. Chem. **3.** 436—41. Graz.)

Heinr. Goldschmidt, *Notiz zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1425—26. 26. [17.] Juni. Zürich.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Analyse der Silicate von W. KNOP. Hat man komplizierte Silicate, etwa einen Gneis oder Granit quantitativ zu analysieren, so ist es geraten, in einem Quantum des Minerales: Kieselsäure, die Sesquioxyde und Erden für sich und die Alkalien in einem anderen Quantum desselben zu bestimmen. Bezüglich der Analyse auf diese letzteren Basen verweise ich auf die in unseren Berichten über die Sitzung vom 23. April d. J. gemachten Mitteilungen.

Der Gang der quantitativen Analyse auf die übrigen Bestandteile ist bekannt. Man scheidet unter Einhaltung erfahrungsmäfsig festgestellter Vorsichtsmaſsregeln dieselben in folgender Ordnung aus dem mit kohlensaurem Natron aufgeschlossenen Mineral: zuerst die Kieselsäure, darauf Eisenoxyd und Thonerde zusammen, aus dem Filtrate eine geringe Menge Mangan und in dem Filtrat von diesem die Kalkerde und zuletzt die Talkerde. Von geringen Beimengungen, z. B. von Phosphorsäure, die fast jedes natürliche Silicat, das eine Gebirgsmasse ausmacht, enthält, ebenso von dem Vorkommen von Fluor, Titansäure, Zinnoxyd u. a., sieht man dabei ab. Wo die Bestimmung eines dieser Begleiter gefordert wird, muſs eine besondere Analyse darauf mit viel gröſseren Mengen des Minerals nachträglich ausgeführt werden.

Bei dem üblichen Gange der Silicatanalyse löst man das mit kohlensaurem Natron aufgeschlossene Mineral in verdünnter Salzsäure und dunstet darauf zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne. Ich habe bereits 1872 (Bonitierung der Ackererde 2. Aufl. S. 118) vorgeschlagen, zur Zersetzung der Schmelze und Abscheidung der Kieselsäure statt der Salzsäure Salmiaklösung anzuwenden, weil man dabei die Flüssigkeit in offener Schale eindunsten kann, ohne einen Verlust durch Spritzen derselben zu erleiden, die Methode aber erst seit einiger Zeit weiter ausgearbeitet. In der Form, in der ich sie hier gebe, soll sie die ältere übliche nicht entbehrlich machen. Da man aber bei Analysen von Silicaten, deren Resultate nicht zu einer bestimmten chemischen Formel führen, doch immer mindestens zwei Analysen macht, so empfiehlt es sich, die folgende Methode bei der zweiten Analyse zur Kontrolle der ersten in Anwendung zu bringen.

Man schmilzt zuerst zwei Gramm des feingeriebenen Minerales mit zehn Gramm kohlens. Natron zusammen. Nach vollständigem Erkalten des Tiegels bringt man die Schmelze, welche stets von selbst ringsum vom Tiegel abspringt, in eine Schale von mindestens zwei Dezimeter Durchmesser und übergieſst sie darin mit 200 Kubikzentim. Wasser. In den Tiegel bringt man etwas Wasser, erhitzt dieses einmal bis zum Sieden, worauf sich alle Schmelze, welche sich höher im Tiegel durch Spritzen der Masse angesetzt hat, leicht loslöst, und gieſst alles Waschwasser aus dem Tiegel mit in die Schale. Man läſst die Schale nun volle achtundvierzig Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Schmelze quillt in reinem Wasser von selbst auf. Man rührt alle sechs bis acht Stunden einigemal mit dem Glasstabe um, bis der harte Kern derselben wieder bloſs liegt, und fügt nun erst die zur Zersetzung erforderliche Menge Salmiaklösung hinzu und dunstet damit zur Trockne*.

Hiernach übergieſst man den Inhalt der Schale mit destilliertem Wasser und läſst während einer Viertelstunde gelinde sieden. Es gehen hierbei Manganchlorür, phosphorsaures Manganoxydul, der Kalk und die Talkerde in Lösung. Man filtriert dieselbe ab und behält auf dem Filter ein Gemenge von freier in Wasser und Säuren unlöslich gewordener Kieselsäure mit den unzersetzt gebliebenen Silicaten der Sesquioxyde.

Aus dem Filtrate scheidet man zuerst das Manganoxydul und phosphorsaure Manganoxydul. Ist letzteres vorhanden, so geht die Lösung nur so lange klar durch das Filter, als sie konzentriert abflieſst. Später, wenn dieselbe durch weiteres Waschwasser verdünnt wird, scheidet sich das phosphorsaure Manganoxydul im Filtrate als eine milchweiſsliche Trübung aus und macht

---

* Das Aufweichen erfolgt schneller, wenn man die Schale an einen mäſsig warmen Ort stellt. Unter keiner Bedingung darf man die Salmiaklösung früher hinzusetzen, als der Kern der Schmelze vollkommen aufgeweicht ist. Schmelzen mit gröſseren Mengen kohlensaurem Natron, mit fünfzehn und zwanzig Gramm, giebt allerdings eine leichter lösliche Masse, man hat dafür aber auch wieder soviel mehr derselben zu lösen, so daſs dabei kein Vorteil herauskommt. Am besten ist es, die Lösung in längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zu bewerkstelligen. Die Salmiaklösung muſs man selbst bereiten. Aller käufliche sogenannte reine Salmiak enthält in zehn Gramm bis an zwei Milligramm Kalk und Talkerde. Das erforderliche Quantum findet man, indem man einmal zehn Gramm kohlensaures Natron in Wasser löst, mit Lackmus färbt und nun konzentrierte Salzsäure hinzusetzt, bis die Lösung sich rötet. Man wird hierzu in der Regel an dreiſsig Kubikzentimeter Salzsäure verbrauchen. Man miſst darauf die doppelte Menge, also sechzig Kubikzentimeter, Salzsäure ab und sättigt dieselbe vollständig mit Ammoniak, ein geringer Ueberschuſs von letzterem schadet nicht, und mischt diese Lösung zu dem Inhalt der Schale.

hierdurch die Gegenwart von Spuren Phosphorsäure im Minerale kenntlich. Man wäscht, unbekümmert um diese Trübung, den Rückstand auf dem Filter vollständig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silberlösung versetzt, keine Reaktion auf Salzsäure mehr erkennen läfst, und dunstet darauf alles Filtrat bis auf 150 ccm in einer geräumigen Schale wieder ein. Die Abscheidung dieser geringen Mengen von Mangan macht bei diesem Verfahren dieselben Umstände wie bei dem alten bisher üblichen.

Man fällt nun das Mangan durch Schwefelammonium, das vorher völlig mit Schwefel gesättigt worden, oder besser, man oxydiert es durch Zusatz von Chlorwasser zu der mit Ammoniak etwas alkalisch gemachten Lösung, worauf es nach 4—6 stündigem Stehen der Lösung in einem Wasserbade von 50—60° C. sich vollständig abscheidet wenn man Sorge dafür trägt, die Flüssigkeit durch zeitweiligen Zusatz von Ammoniak stets alkalisch zu erhalten. Ist dieselbe während dieser Zeit einmal durch Ammoniakverlust sauer geworden, so löst sich von dem Manganoxydniederschlage etwas wieder auf, und man mufs von neuem wieder Chlorwasser hinzusetzen und digerieren. Hat sich der Niederschlag von Manganoxyd und phosphorsaurem Manganoxyd auf dem Boden der Schale in Flocken abgesondert, so ist die Flüssigkeit vollkommen klar, und alle Kalkerde und Talkerde in Lösung.

Man filtriert nun diese Lösung durch ein Filter, das die Gröfse hat, später die ganze Kieselsäure aufnehmen zu können, die sich bis jetzt noch mit den Silicaten der Sesquioxyde auf dem ersten Filter befindet, wäscht es aus, dunstet das Filtrat mindestens auf 200 ccm ein und fällt daraus in bekannter Weise den Kalk mittels Oxalsäure und die Talkerde durch Phosphorsäure.

Hiernach schreitet man zur Bestimmung der Kieselsäure und der Sesquioxyde auf dem ersten Filter. Man breitet dasselbe auf der Glasplatte aus, schiebt den Inhalt mittels des Glasstabes in eine Schale, spritzt das Filter ab, prefst es aus, trocknet und verbrennt es und spült die Asche mit Wasser mit in die Schale. Hiernach fügt man die hinreichende Menge Salzsäure hinzu und dunstet zur Trockne. Den Rückstand säuert man mit Salzsäure nicht zu schwach an und filtriert darauf die Kieselsäure durch dasselbe Filter, auf welchem man die Manganoxydausscheidungen gesammelt hat, welche letztere von der sauren Flüssigkeit nun wieder gelöst und nachher mit ausgewaschen werden. Auf dem Filter bleibt danach die Kieselsäure rein zurück. Das Filtrat übersättigt man zuerst schwach mit Ammoniak, fügt darauf unter stetem Umrühren 100 ccm frisch gesättigtes Chlorwasser hinzu, mischt einige Zeit, übersättigt stark mit Ammoniak und läfst zwölf Stunden stehen, um dann den Niederschlag von manganhaltigem Eisenoxyd und von der Thonerde abzufiltrieren, der auch die vorhandenen geringen Mengen Phosphorsäure mit enthält. Das Eisen bestimmt man am besten in einer neu aufgeschlossenen Quantität durch Titrieren mit Chamäleonlösung.

Bei dem Übelstande, dafs man bei Anwendung dieses zweiten Verfahrens die zuerst erhaltene Schmelze zwei Tage lang mufs aufweichen lassen, der übrigens unmerklich wird, wenn man während dieser Zeit die Alkalibestimmung ausführt, hat die neue Methode einige Vorzüge vor der alten üblichen. Man braucht beim Zersetzen der Schmelze durch Salmiak keinerlei Vorrichtung, um einen Verlust durch Spritzen der Flüssigkeit zu verhüten, wenn man dieselbe bei 80—90° C. abdunstet, und da man Kalk und Talkerde vor der Ausfällung der Sesquioxyde entfernt hat, so erhält man diese letzteren, wenn man ihre Lösung mit Ammoniak versetzt hat und zwölf Stunden lang stehen läfst, frei von Talkerde und von kohlensaurem Kalk. Ich mufs zum Schlusse allerdings noch bemerken, dafs ich bisher nur solche Silicate unter den Händen hatte, welche einen geringen Gehalt an Kalk und Talkerde besafsen, und dafs die neue Methode daher bei anderen Silicaten noch durch die ältere kontrolliert werden mufs.

Es ist häufig erwünscht, in Silicaten die Gegenwart des Fluors nachzuweisen, so z. B. in den Fällen, wo man in Dünnschliffen Rutil, Topas und Flufsspat erkannt zu haben glaubt. Qualitativ findet man das Fluor leicht, wenn man das fein geriebene Silicat in eine kleine tubulierte Retorte bringt, reichlich mit konzentrierter Schwefelsäure übergiefst und einen trockenen Luftstrom hindurchleitet, während man die Mischung in der Retorte auf 50—60°C. erwärmt und das entwickelte Fluorkieselgas in ein Reagensglas leitet, das man zu einem Drittel mit Ätzammoniaklösung gefüllt hat. Die Schwefelsäure veranlafst, wohl infolge eines Rückhaltes von salpetriger Säure, dabei für sich allein zwar schon das Entstehen grauer Nebel über dem Spiegel der Flüssigkeit, auch dann, wenn man statt einer wässerigen Ammoniaklösung Alkohol oder eine Mischung von Äther und Alkohol, die man vorher mit Ammoniakgas gesättigt hat, anwendet. Sobald aber Fluorkiesel mit übergeht, werden die Nebel intensiv weifs, und bei etwas gröfseren Mengen eines fluorhaltigen, so z. B. von fünf Zentigramm Kryolith, erscheint dann nach mehreren Stunden ein Absatz von Fluorkieselammonium, wenn man ammoniakalischen Ätheralkohol vorgelegt hat.

Das sicherste Verfahren aber, um über die Quantität solcher in Silicate eingesprengter fluorhaltiger Minerale ein Urteil zu gewinnen, ist folgendes.

Man entwickelt wie vorhin durch Erwärmen des gepulverten Minerales in einer Retorte mit konzentrierter Schwefelsäure Fluorkieselgas bei 50—60°C. und leitet das entwickelte Gas mittels eines Stromes trockener Luft aus der Retorte in einen engen Glascylinder von zwei Dezimeter

Höhe, der zu einem Viertel mit einer Lösung von einigen Dezigramm Anilin in 30 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Äther angefüllt worden ist. Das Anilin mufs man kurz vorher destilliert haben und farblos anwenden. Der Luftstrom mufs so reguliert werden, dafs pro Sekunde eine einzige Luftblase durch die Anilinlösung hindurchgeht. Unterhält man den Luftstrom in solcher Weise volle zwei Stunden lang, so beobachtet man, wenn Fluor zugegen ist, gewöhnlich schon vor Ablauf der ersten Stunde die Ausbildung eines weifsen Absatzes im unteren Ende des Gasleitungsrohres, soweit dieses in die Anilinlösung eintaucht, und bei Mengen Fluor, welche fünf Zentigramm Kryolith entwickeln, eine starke Trübung durch ausgeschiedenes Fluorkieselanilin.

Ein Zentigramm Kryolith, der 54 p. c. Fluor enthält, giebt diesen Beschlag auch noch. Derselbe läfst sich mit der Federfahne leicht loslösen und durch Eintauchen in die Flüssigkeit, indem man diese einigemal durch Ansaugen des Gasleitungsrohres aufsteigen läfst, ausspülen. Setzt man hiernach etwa drei Tropfen einer mäfsig konzentrierten Lösung von Ätznatron in absolutem Alkohol hinzu, so verliert die krystallinisch flimmernde Trübung dieses Ansehen, und es legt sich binnen einer Viertelstunde eine Wolke von ausgeschiedenem Fluorkieselnatrium auf den Boden des Cylinders, von der Dicke, dafs man den fünften Teil davon noch vollkommen würde erkennen können. Ich glaube daher, dafs man ein Milligramm Fluor auf diesem Wege noch mit Sicherheit nachweisen kann.

Dafs man erst eine Anilinlösung und nicht gleich eine Lösung von Ätznatron in Ätheralkohol anwendet, hat den Grund, die Ausscheidung von kohlensaurem Natron zu verhüten, dafs sich möglicherweise bilden könnte, wenn man einen mittels Schwefelsäure getrockneten Luftstrom so lange Zeit durch die Lösung leitete. Vielleicht läfst sich annähernd das Fluor quantitativ auf die Weise bestimmen, dafs man diesen Niederschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte sammelt, trocknet und samt Filter mit Schwefelsäure erhitzt und zuletzt glüht, um aus dem erhaltenen Gewichte schwefelsauren Natrons das Fluor zu berechnen. (Vorgetr. in den Ber. d. math. phys. Klasse der Königl. S. Ges. d. Wissensch. 1882.)

Desodoration des Moschus, von Wiesenthal. Als ein hierzu überraschend geeignetes Mittel empfiehlt der Vf. das Chinin, das salzsaure sowohl, wie das schwefelsaure. Minimale Mengen davon, mit Moschus verrieben, machen denselben völlig geruchlos. Um die Hände von dem penetranten Moschusgeruche zu befreien, giebt man eine kleine Priese Chinin in die hohle Hand, löst mit einigen Tropfen säurehaltigem Wasser und reibt die Hände damit ab. (Chemik.-Ztg. 1882. Nr. 48.)

Verfahren, um Leinen- und Baumwollgewebe, sowie Papier zu verzinnen. Gepulvertes Zink wird mit einer Auflösung von Eiweifs zusammengerieben und mittels Pinsel auf das zu verzinnende Gewebe aufgestrichen. Nach dem Trocknen wird das Zink durch Behandlung mit Dampf fest haftend gemacht und hierauf der Stoff in eine Auflösung von Zinnchlorid getaucht. Das Zinn wird durch das Zink in höchst feiner Verteilung niedergeschlagen. Der Stoff wird nach dem Abwaschen mit Wasser und nach dem Trocknen geprefst. (Chemist's Journ. 1882. 368.)

Patente: J. Pearson, J. Whitestone und R. R. Gabbins, London. *Herstellung von Schmirgelscheiben.* 77 Leim und 23 Tannin werden gemischt und dann bei 105° mit 600 Tln. Schmirgelpulver gemengt. Hieraus formt man die Scheiben. (D. P. 12924. 11. Mai 1880.) — H. F. Pease, W. Jones und J. Walsh in Middlesborough on Tees. *Neuerungen an rotierenden Öfen und Pfannen bei der Darstellung von schwefelsaurem Kali und Natron.* Verbesserungen der Rühr- und Entleerungsapparate. (D. P. 11953. 18. April 1880.) — A. R. Pechiney, Salindres. *Fabrikation von Natriumdicarbonat.* Verbesserungen des Apparates zur Darstellung der Ammoniaksoda. (E. P. 2098. 24. Mai 1880.) — Derselbe. *Calcination von Natriumdicarbonat im Ammoniaksodaverfahren.* Erhitzen des Salzes mittels Kohlensäuregas. (E. P. 2099. 24. Mai 1880.) — Derselbe. *Trennung von Flüssigkeit und Niederschlägen.* Durch hydraulischen Druck in Filtercylindern. (E. P. 2100. 24. Mai 1880.) — C. Pieper, Berlin. *Verfahren zur Darstellung von Melassekalk.* Gepulverter gebrannter Kalk wird mit dem Pulver von Melassekalk gemischt unter Zuflufs von Melasse. Der austretende steife Brei gelangt auf einem endlosen Bande auf einen Behälter, wo er durch einen Luftstrom abgekühlt und getrocknet wird; dann wird er zerkleinert. Der gröfsere Teil des Pulvers wird mit Spiritus ausgelaugt, der kleinere geht in den Prozefs zurück. (D. P. 11342. 14. Okt. 1879.) — E. Porion und L. Mehay, Wardrecques, Frankreich. *Fabrikation von Alkohol.* Verzuckerung der stärkemehlhaltigen Stoffe durch Salzsäure, welche vorher durch Behandlung mit Chlorbarium von Schwefelsäure gereinigt ist. Nachher wird die Salzsäure durch sulfatfreie Soda gesättigt. (E. P. 2736. 3. Juli 1880.) — R. Powell, Liverpool. *Fabrikation von schwefligsaurem Kalk.* Einleiten von SO_2 in Bleikammern mit CaO, $Ca(HO)_2$

oder $CaCO_3$. (E. P. 5109. 13. Dez. 1879.) — G. PRÄTORIUS, Breslau. *Herstellung porös gebrannter Gegenstände zu Absorptions-, Filtrations- und dialytischen Zwecken.* Zur Erzielung der Porosität wird der Thon mit Holzkohlepulver vermischt und zur Erzielung der Sinterung beim Brennen Flußspat, Feldspat oder Quarz zugesetzt. (D. P. 11810. 9. Okt. 1879.) — J. C. PRIMAVESI und Sohn, Magdeburg. *Glasaräometer und Saccharometer* für heiße Flüssigkeiten mit Schutzmantel gegen das Zerspringen. Der in die heiße Flüssigkeit tauchende Teil des Instrumentes hat einen galvanischen Metallüberzug erhalten. (D. P. 11960. 21. April 1880.) — R. PUNSHON, Brighton. *Explosivstoffe.* Mischung von Salpetersäure mit gepulvertem Asbest und Pikrinsäure; Einfüllen der teigigen Masse in Zündkapseln aus Papier. (E. P. 2242 vom 1. Juni 1880.) — RAMDOHR, Wansleben. *Darstellung von kaustischer Magnesia aus Chlormagnesium.* Getrocknete Chlormagnesiumlauge wird noch feucht bei Rotglut gebrannt unter Einwirkung einer oxydierenden Flamme und Überleiten von Wasserdampf. (D. P. 11580. 9. Okt. 1879.) Zusatzpatent (D. P. 11746. 7. März 1880.) — J. E. REYNOLDS, Dublin. *Verfahren, um Metallen einen Überzug von Schwefelblei oder Bleiglanz zu geben.* Eintauchen in eine alkalische Bleilösung, welche einen sich allmählich zersetzenden, schwefelhaltigen Körper (Sulfoharnstoff) enthält. (E. P. 1112. 15. März 1880.) — Rheinische Stahlwerke, Ruhrort, u. Hörder Bergwerks- und Hüttenverein, Hörde. *Entphosphorung des Eisens beim Bessemerprozesse.* Einwerfen basischer Zuschläge (Kalk, Dolomit, Roheisenstein) in die Birne. (D. P. 12700. 10. April 1879.) — J. P. RICKMANN und J. B. THOMPSON, London. *Fabrikation von Ammoniak.* Durch langsame Verbrennung von Kohle in Luft und Wasserdampf wird Ammoniak erzeugt. Hierzu ist der besondere Ofen konstruiert. (E. P. 896. 1. März 1880.) — S. W. RIESS, Croydon. *Haarfärbemittel.* Eine Lösung von Manganacetat und Pyrogallussäure mit Glycerin. (E. P. 5049. 9. Dez. 1879.) — A. ROSE, Braunschweig. *Verfahren zur Darstellung einer gipsfreien, mit phosphorsaurem Kalk gesättigten Phosphorsäure und deren Verwendung in den verschiedenen Stadien der Zuckerfabrikation und deren Zusatz zum Syrup bei der Osmose.* (D. P. 12372. 4. Juli 1880.) — J. J. SACHS, Manchester. *Farbstoffe.* Einwirkung von Polysulfiden schwerer Metalle auf organische Abfallstoffe bei Gegenwart eines Alkali oder eines Schwefelalkali. (E. P. 1838 vom 5. Mai 1880.)

Inhalt: Andreasch, R., Gemischte Alloxantine 634; Cyamidoamalinsäure 635; Reduktionsprodukt des Cholestrophans 635. — Beilstein, F., und E. Wiegand, Reaktionen des Äthylenbromids 625; Propylenbromid 625; Darst. von Propylen 625; Isodibrombernsteinsäure 627. — Burton, B. S., Propylderivate 627. — Duisburg, C., Acetessigester 627. — Duvillier, E., Verbb. aus der Gruppe der Kreatinine 635. — Eriksson, L. J., Einw. von Schwefelsäure auf Thialdin 627. — Fossek, W., Derivate des Isobutyraldehydes 628. — Freund, A., Trimethylen 625. — Frühling, J., γ-Oxybuttersäure 627. — Goldschmidt, H., Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe 636. — Habermann, J., und M. Hönig, Einw. von Kupferoxydhydrat auf Zuckerarten 631. — Haitinger, L., Organ. Basen im käufl. Amylalkohol 635. — Hill, H. B., Dibromakrylsäure 627. — Hill, H. B., und Cl. W. Andrews, Relationen zwischen Dibromakrylsäure und Tribrompropionsäure 626. — Knop, W., Analyse der Silicate 637. — Koninck, O. de, Pyridinbasen vom Brucin abstammend 630. — Mabery, Ch. F., und R. Lloyd, Dibrom- und Chlorbromjodakrylsäure 626. — Melville, W. H., Krystallform der α-Dichlorakrylsäure 626. — Menschutkin, N., Bestimm. der Isomerie der Alkohole und Säuren 625. — Merz, V., und W. Weith, Synthetische Oxalsäure 627. — Meyer, V., und A. Janny, Bildungsweise der α-Nitrosopropionsäure 626. — Mixter, W. G., Harnstoff aus Ammoniak und Kohlensäure 633. — Müller, W., Darst. des Traubenzuckers 631. — Natterer, C., Monochloraldehyd 628. — Otto, J. G., Darst. des Traubenzuckers und seine Titrierung 632. — Pearson, J., Whitestone und R. R. Gabbins, Herst. von Schmirgelscheiben 639. — Pease, H. F., W. Jones und J. Walsh, Rotierende Öfen und Pfannen zur Darst. von schwefelsaurem Kali und Natron 639. — Pechiney. A. R., Darst. von Natriumdicarbonat 639; Ammoniaksodaverfahren 639; Trennung von Flüssigkeiten und Niederschlägen 639. — Pictet, A., Chinolin und Lutidin 630. — Pieper, C., Darst. von Melassekalk 639. — Porion, E., und L. Mehay, Darst. von Alkohol 639. — Powell, R., Fabrikation von schwefligsaurem Kalk 639. — Prätorius, G., Darst. porös gebrannter Gegenstände 640. — Primavesi, J. C., und Sohn, Glasaräometer und Saccharometer 640. — Punshon, R., Explosivstoffe 640. — Ramdohr, Darst. von kaustischer Magnesia 640. — Reinitzer, F., Analyse eines vegetabilischen Fettes 628. — Reynolds, J. E., Verfahren, Metallen einen Überzug von Schwefelblei oder Bleiglanz zu geben 640. — Rheinische Stahlwerke, Entphosphorung des Eisens beim Bessemerprozesse 640. — Rickmann, J. P., und J. B. Thompson, Fabrikation von Ammoniak 640. — Riess, S. W., Haarfärbemittel 640. — Rose, A., Verfahren zur Darst. einer gipsfreien, mit phosphorsaurem Kalk gesättigten Phosphorsäure und deren Verwendung 640. — Sachs, J. J., Farbstoffe 640. — Sakurai, J., Metallverbindungen zweiwertiger Kohlenwasserstoffe 629. — Schiff, H., Akroleïnharnstoff 633. — Skraup, Zd. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe 631; Cinchomeronsäure 631. — Verzinnen von Geweben etc. 639. — Vieille, Nitrocellulose 632. — Waage, A., Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd 628. — Wiesenthal, Desodoration des Moschus 639. — Zatzek, E., Zur Kenntnis des Bienenwachses 626.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 41. Chemisches Central-Blatt. 11. Oktober 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

V. Marcano, Über die *Gärung der Stärke.* Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete eine Untersuchung der *Chicha*, ein in Centralamerika aus Mais bereitetes alkoholisches Getränk. Als Ursache der lebhaften Gärung, welche rasch eintritt, nachdem die Stärke keine andere Veränderung, als eine kurze Abkochung erlitten hat, erkannte Vf. die Entwickelung von Vibrionen, deren Wirkung er näher beschreibt. (C. r. **95**. 345 bis 347. [14.*] Aug.)

F. Hoppe-Seyler, Über die *Einwirkung des Sauerstoffes auf Gärungen.* Versuche mit Rohrzuckerlösung und Bierhefe, in welche unter fortwährendem Schütteln Sauerstoff eingeleitet wurde, ergaben in einem Falle, daſs der Zucker nach Beendigung des Versuches völlig invertiert, dagegen nur eine sehr geringe Menge Alkohol gebildet war. Die mikroskopische Untersuchung ergab unveränderte Hefezellen, hier und da sprossend, sehr zahlreiche Mikrokokken und Pilzmycelien. Bei einem anderen Versuche unter Anwendung von gröſseren Mengen Sauerstoff fand sich wenig Alkohol, dagegen viel Säure. Eine andere Versuchsreihe mit Blut, wässerigem Auszuge aus Kaninchenmuskel und aus Rinderpankreas, welche der Fäulnis unterworfen wurden, ergab hinsichtlich der Einwirkung des Sauerstoffes, daſs bei seiner Anwesenheit stets reichlich Mikrokokken entstehen, teils einzeln, teils zu groſsen Haufen zusammengedrängt. Sie bilden sich bei sehr entschieden sauerer Reaktion, welche Bakterien nicht zuläſst, und ebenso bei sehr reichlicher Bildung von Ammoniumcarbonat. Im Gegensatze zu der Einwirkung des Sauerstoffes auf die Zuckergärung zeigt sich die Fäulnisspaltung des Eiweiſs um so stärker, je gröſser die Einwirkung des Sauerstoffes ist. Ist in allen Teilen der Fäulnismischung stets Sauerstoff im Überschusse vorhanden, so bilden sich die Reduktionsprodukte: Schwefelwasserstoff, Indol, Hydroparacumarsäure, nicht in merklicher Menge. Wenn sie bereits bei geringerem Zutritte von Sauerstoff gebildet waren, so zerstört sie die weitere Fäulnis bei Zutritt von Sauerstoff (Verwesung). Der Zutritt von Sauerstoff befördert also die Entwickelung der Bakterien, beschleunigt die Gärung und bewirkt zugleich, daſs die organische Substanz zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak oxydiert wird und die Zwischenprodukte nicht in merklichen Mengen auftreten.

In dem letzten Abschnitte seiner Arbeit: „Über *Fäulnis und Verwesung an der Erdoberfläche*“ weist Vf. darauf hin, daſs der atmosphärische Sauerstoff nur in eine verhältnismäſsig geringe Tiefe eindringt. Die Grenze ist besonders leicht festzustellen in eisenhaltigem Boden. Die Bildung von Sumpfgas, Schwefelwasserstoff, Eisencarbonat, Eisensulfür und an der Luft sich blau färbendem Phosphat charakterisiert die Schichten, zu denen der Sauerstoff keinen Zutritt hat, während die Bildung von Eisenoxydhydrat nur so weit hinabreicht, als freier Sauerstoff vorhanden ist. (Festschrift, Straſsburg, 1881; Med. C.-Bl. **20**. 644—45. 9. Sept.)

K. Nachbaur, *Untersuchung der Embryonen von ungekeimtem Roggen, speziell auf ihren Gehalt an Diastase.* Die Untersuchung der durch den Prozeſs des Abspitzens beim Mahlen gewonnenen Embryonen des Roggens ergab folgende Zusammensetzung:

4,44 Asche, 9,58 Wasser, 12,05 Fett, 42,12 Proteïnstoffe, 45,11 lösliche Substanz; 1,13 spez. Gewicht. Die Versuche zur Auffindung eines diastatischen Fermentes darin ergaben ein negatives Resultat. (Monatsh. f. Chem. **3.** 673—76. 1. Sept. [20. Juli.])

Wilh. Grüning, *Beiträge zur Chemie der Nymphaeaceen.* Auf Veranlassung von Dragendorff hat der Vf. die Wurzeln, Rhizome und Samen von Nymphaea alba, sowie die Rhizome und Samen von Nuphar luteum untersucht und darin die näheren Bestandteile bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

	Nuphar		Nymphaea		
	Rhiz.	Samen	Rhiz.	Wurz.	Samen
Feuchtigkeit	10,30	11,31	10,56	6,71	9,06
Asche	5,19	0,89	5,47	10,07	2,12
Fett	0,77	0,51	0,49	0,59	1,06
In Äther lösliches Harz . .	0,60	2,11	1,55	1,38	0,21
In Äther unl. Harz u. Phlobaphen	1,54	1,97	2,52	0,30	0,42
Schleim mit gering. Mengen Eiweifs	1,31	0,26	3,62	6,94	1,47
Gerbsäure	2,27	6,72	10,04	8,73	1,10
Durch Kupferacetat nicht fällbare Säuren	0,54	—	0,03	1,00	0,86
Glykose	5,93	—	6,25	5,62	0,94
Saccharose	1,21	—	—	—	—
In Wasser lösl., nicht direkt bestimmbare Substanzen . .	4,40	1,38	1,92	3,60	1,18
Metarabins. mit gering. Meng. Eiweifs	2,50	0,86	3,26	6,11	0,46
In verdünnter Natronlauge löslich, durch Alkohol nicht fällbare Subst.	8,36	0,59	5,80	3,60	1,51
Stärke	18,70	44,00	20,18	4,09	47,09
Pararabinartige Substanz . .	3,81	—	1,80	1,20	—
Eiweifs	3,99	7,08	4,06	7,21	9,79
Lignin, inkrust. Substanz etc. .	14,82	6,45	14,26	8,99	4,78
Mittellamelle	—	3,22	—	2,47	0,98
Cellulose	14,11	13,21	9,36	17,42	11,66

Ferner wurde aus den Rhizomen von Nuphar luteum ein Alkaloid extrahiert, welches Vf. *Nupharin* nennt, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}N_2O_2$, welche mit der des Menispermins und Paramenispermins (Pelletier u. Couerbe) übereinstimmt, wonach diese drei Alkaloide isomer zu sein scheinen.

Aus Nymphaea alba hat bereits Dragendorff ein Alkaloid extrahiert. Der Vf. erhielt dasselbe bei Wiederholung der Versuche aus den Rhizomen in Form einer amorphen Masse, die hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, sowie ihres Verhaltens gegen Gruppenreagenzien und Lösungsmittel sich in keiner Weise von dem Nupharin unterschied. Dennoch glaubt der Vf., eine Identität beider Alkaloide in Abrede stellen zu müssen, da sie sich in ihren Farbenreaktionen durchaus verschieden verhalten. In den Samen von Nuphar, sowie in den Blüten und Samen von Nymphaea konnte kein Alkaloid nachgewiesen werden. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 589—605. Ende Aug. Dorpat.)

L. Just, *Können Pflanzen Kohlenoxyd assimilieren?* Die Frage, ob die Pflanzen statt der Kohlensäure Kohlenoxyd assimilieren können, hatte Stutzer durch eine Reihe von Experimenten im negativen Sinne beantwortet (**76.** 821). In einer Diskussion der Versuchsbedingungen weist der Vf. nach, dafs dieselben zu keinen definitiven Schlufsfolgerungen berechtigen. Er stellte daher neue Versuche an, in denen, wie die Erfahrung an Vorversuchen als notwendig ergeben hatte, jede Verbindung durch Gummischläuche vermieden war. Das Vegetationsgefäfs bildete eine Flasche, in welche das Luftgemisch durch Kaliapparate zur Absorption aller Kohlensäure eintrat, und aus welcher es wiederum durch Kaliapparate sich entfernte, in denen die gebildete Kohlensäure fixiert und gemessen werden konnte. Durch einen besonderen, luftdicht schliefsenden Trichter konnte, ohne dafs das Vegetationsgefäfs geöffnet zu werden brauchte, die Nährflüssigkeit ein- und ausgelassen werden. Bei den Versuchen kam es darauf an, die Zu- oder Abnahme der Trockensubstanz der Versuchspflanzen zu beobachten. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt und teils mit Azolla caroliniana, teils mit Lemna gibba, welche auf der Nährflüssigkeit schwammen, angestellt. In jeder Versuchsreihe wurden vergleichende Messungen angestellt mit atmosphärischer Luft, die ihren gewöhnlichen Gehalt an Kohlensäure

besafs, mit atmosphärischer Luft, welche vollständig von Kohlensäure befreit war, und mit kohlensäurefreier, atmosphärischer Luft, welcher verschiedene Mengen von Kohlenoxyd, von $^1/_{20}$ p. c. bis zu 80 p. c. steigend, beigemischt waren.

Diese Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Das von aufsen dargebotene Kohlenoxyd wird von grünen beleuchteten Pflanzen nicht verarbeitet. 2. Das Kohlenoxyd wirkt auf Lemnapflanzen (und wohl auch auf andere) schädlich, jedoch erst dann, wenn es in der die Pflanzen umgebenden Atmosphäre mehr als 10 p. c. ausmacht. Die Schädigungen zeigen sich in einer Störung der Chlorophyllbildung, Verminderung der Assimilation, geringerem Wachstume, geringerer Neubildung von Organen. Die Schädigung wird bei einem Gehalte der Atmosphäre von 20 p. c. Kohlenoxydgas erst nach drei Wochen deutlich bemerkbar, tritt aber um so schneller ein, je höher der Gehalt an Kohlenoxyd ist. Die Pflanzen können die erlittene Schädigung nach der Entfernung des Kohlenoxydgases zum Teil wieder ausgleichen, wenn die Einwirkung des Gases nicht zu lange währte und dasselbe nicht in zu grofser Quantität vorhanden war. 3. Den Chlorophyllkörpern kommt keine besondere Befähigung zu, das Kohlenoxydgas zu absorbieren. (Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik **5**; Naturf. **15**. 336.)

E. Külz, *Zur Abwehr. Berichtigung, die Urochloralsäure betr.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1538—39. 10. Juli. [31. Mai.])

E. Külz, *Notiz zur Kenntnis des Cystins.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1401. 26. Juni.)

R. v. Jaksch, Über das *Vorkommen von Acetessigsäure im Harn.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1496. 10. Juli. [20. Juni.] Prag.)

R. H. Chittenden und **J. S. Ely,** *Einflufs der Peptone und gewisser anorganischer Salze auf die diastatische Wirkung des Speichels.* (Amer. Chem. Journ. **4**. 107—23. Juni.)

Hugo Schulz, *Zur Theorie der Arsenwirkungen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1388—90. 26. [12.] Juni. Bonn.)

Jules Lefort und **Paul Thibault,** Über den *Einflufs des arabischen Gummi bei gewissen chemischen Reaktionen.* (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6**. 169—74. Sept.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Miron und **Bruneau,** *Künstliche Darstellung von Calcit und Witherit.* Die meisten natürlichen Wässer enthalten Calciumcarbonat gelöst infolge der freien Kohlensäure, die sie enthalten. Verschiedene Mineralwässer sind so reich daran, dafs sie, sobald sie beim Austreten aus der Quelle ihre Kohlensäure verlieren, das Calciumcarbonat in krystallinischen Krusten absetzen. Sättigt man die freie Kohlensäure eines gewöhnlichen Wassers, so lassen sich auf künstlichem Wege ähnliche Petrifikationen oder Inkrustationen erzeugen. Der Vf. hat dies in folgender Weise erreicht.

Calcit. Speist man eine Wassertrommel mit Flufswasser und läfst durch dieselbe Luft, welche mit Ammoniakgas beladen ist aspirieren, so erhält man in der Ausströmungsröhre rhomboëdrische Krystalle von Kalkspat. Reguliert man den Wasserstrom so, dafs in der Minute 1 l Wasser ausfliefst, so bilden sich, wenn der Gasstrom rasch genug ist, schon nach weniger als einer halben Stunde gute Krystalle. Als man den Apparat 36 Stunden hintereinander in Thätigkeit liefs, war die Ausströmungsröhre, deren innerer Durchmesser 8 mm betrug, vollständig verstopft. Die schönsten Krystalle hatten sich an der Innenwand der Röhre gebildet. Läfst man auf ein Mühlrad Wasser, welches aus einem solchen Apparate fliefst, strömen, so bedecken sich die Schaufeln mit Inkrustationen.

Witherit. Eine andere Versuchsreihe wurde mit destilliertem Wasser ausgeführt, welches 0,20 g Bariumcarbonat, aufgelöst durch freie Kohlensäure, enthielt; hierbei wurde eine weifse, in geraden rhombischen Prismen krystallisierende Substanz abgeschieden, welche mit Säuren brauste und im Äufseren dem Witherit durchaus glich. (C. r. **95**. 182—83. [24.*] Juli.)

W. A. Ross, Über die *Ursache der Färbung* des Sapphirs, Lazuliths, Lasursteines, Smaragds und Amethysts. (Chem. N. **46**. 33—34. 21. Juli.)

Josef Brandl, Über die *chemische Zusammensetzung der Mineralien der Kryolithgruppe.* (Lieb. Ann. **213**. 1—15; C.-Bl. 1882. 406.)

Fritz Berwerth, Über die *chemische Zusammensetzung der Amphibole.* Tremolith, Strahlstein, Arfvedsonit, Thonerde, Hornblende, Glaucophan. (Monatsh. für Chem. **3**. 273—307.)

F. P. Dunnington, Über *Columbit, Orthit und Monazit von Amelia Co., Virginia.* Columbit: 84,81 Ta_2O_5 u. Nb_2O_5, Spur SnO_2; 8,05 MnO, 5,07 FeO, 1,27 CaO, 0,20 MgO, 0,82 Y_2O_3 (?). — Orthit: 32,35 SiO_2, 16,42 Al_2O_3, 4,49 Fe_2O_3, 11,14 Ce_2O_3, 3,47 La_2O_3, 6,91 Di_2O_3, 10,48 FeO, 1,12 MnO, 11,47 CaO, 0,46 K_2O und Na_2O, 2,31 H_2O. — Monazit: 16,30

Ce_2O_3, 24,4 Di_2O_3, 10,3 La_2O_3, 1,1 Y_2O_3, 0,9 Fe_2O_3, 0,04 Al_2O_3, 18,6 ThO_2, 24,04 P_2O_5, 2,7 SiO_2. (Amer. Chem. Journ. **4.** 138—40. Juni. [März.] University of Virginia.)

F. W. Clarke und **N. W. Perry**, *Ein neues Mineral aus Colorado.* Dasselbe soll sich etwa 20 englische Meilen südlich von Gunnison City in größerer Menge finden. Es ist dunkelpurpurrot und ganz und gar mit Calcit durchsetzt; spez. Gew. 2,85. Aus der Analyse berechnete sich nach Abzug des beigemengten Kalkspates die Zusammensetzung: 74,89 CaF_2, 11,44 CaO, 6,87 SiO_2, 5,95 Al_2O_3, 0,85 Na_2O, woraus sich die Formel 7 CaO. 2 Al_2O_3. 4 SiO_2. 32 CaF_2 berechnen läßt. Mit einem reineren Materiale kommt man vielleicht zu der einfacheren Formel:

$$4CaO.Al_2O_3.2SiO_2.16CaF_2.$$

Wahrscheinlich ist das Mineral ein Zersetzungsprodukt von Flußspat oder auch nur ein Gemenge desselben mit einem Silicat; indessen erscheint es, abgesehen von dem beigemengten Kalkspat, als durchaus homogen. (Amer. Chem. Journ. **4.** 140—42. Juni.)

L. Ricciardi, *Chemische Zusammensetzung verschiedener Schichten eines Lavastromes vom Ätna.* Dieser Lavastrom hat sich im Jahre 1869 gegen die Stadt Catania ergossen und einen Teil des Hafens ausgefüllt. Er ist ungefähr 18 m hoch. Der Vf. hat sechs in vertikaler Richtung übereinander liegende Proben (a—f) davon entnommen und mit folgendem Resultate analysiert:

	a	b	c	d	e	f
Kieselsäure	49,54	49,52	49,81	49,27	49,18	49,74
Titansäure	0,63	0,72	0,66	0,75	0,81	0,68
Schwefelsäure	0,06	0,03	0,08	0,05	0,07	0,08
Phosphorsäure	1,19	1,27	1,28	1,21	1,26	1,17
Thonerde	16,53	16,49	16,24	16,33	16,01	16,30
Eisen- u. Manganoxyd	10,71	9,45	7,76	4,79	7,67	9,92
Eisenoxydul	2,41	3,63	4,52	7,78	5,47	2,95
Kalk	12,30	12,33	12,39	12,53	12,71	12,37
Magnesia	4,70	4,77	4,03	4,52	4,71	4,63
Kali	0,66	0,71	0,63	0,79	0,62	0,58
Natron	1,63	1,52	1,72	1,65	1,57	1,73
Glühverlust	0,11	0,18	0,19	„	0,05	0,09
	100,47	100,62	99,31	99,67	100,14	100,24
Dichte bei +22°	„	2,765	2,766	2,839	2,810	„

Die verschiedenen Schichten unterscheiden sich also hauptsächlich nur durch ihren Gehalt an Eisenoxydul. (C. r. **94.** 1657—59. [19.*] Juni.)

Boussingault, Über das *Auftreten von Mangan an der Oberfläche der Gesteine.* (C. r. **95.** 318—24. [14.*] Aug. und 368—77. [21.*] Aug.)

A. J. Mallat, *Nachweis und Bestimmung des Lithiums in den Mineralwässern von Vichy.* (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6.** 196—98. April.)

Stan. Meunier, *Lithologische Bestimmung* des Meteorits von Estherville, Emmet County, Iowa (10. Mai 1879.) (C. r. **94.** 1659—61. [19.*] Juni.)

Ailland, *Analyse von Wässern des Isthmus von Panama.* Die Wässer I und II sind zwei Brunnen aus der Umgegend des Dorfes Emperador, das Wasser III ist dem Rio Grande von Panama entnommen. Dieselben enthalten im Liter:

Wasser vom Isthmus	I	II	III
Calciumcarbonat	0,074	0,011	0,032
Magnesiumcarbonat	0,035	0,006	0,015
Eisencarbonat	0,003	0,002	0,009
Mangancarbonat	—	—	Spur
Calciumphosphat	0,046	0,012	0,011
Kaliumsulfat	—	0,019	—
Magnesiumsulfat	Spur	0,023	Spur
Aluminiumsulfat	—	—	0,007
Chlornatrium	0,046	0,095	0,020

Wasser von Isthmus	I	II	III
Chlorkalium	0,011	—	0,016
Chlorcalcium	—	0,027	—
Chlormagnesium	0,057	0,045	—
Fluorcalcium	0,004	Spur	0,019
Phosphate	—	Spur	—
Kieselsäure	0,041	0,009	0,051
Thonerde	0,002	0,011	—
Ruthenium	—	—	Spur
Organische Substanzen	0,012	0,008	0,003
Verlust	—	0,012	—
	0,349	0,280	0,183

(C. r. **95**. 104—6. [10.*] Juli.)

7. Analytische Chemie.

J. R. Duggan, Über die *Bestimmung des Harnstoffes durch Natriumhypobromit.* Der Vf. ändert die bekannte KNOP'sche Methode der Stickstoffbestimmung behufs Analyse des Harnstoffes dahin ab, daſs er diesen zuvor mit Natronlauge mischt und dann erst das Brom hinzufügt. In fünfzehn Versuchen erhielt er stets über 99 p. c. Stickstoff. (Amer. Chem. Journ. **4**. 47—49. April.)

A. E. Haswell, *Maſsanalytische Bestimmung und Trennung der Metalle.* (Rep. anal. Chem. **2**. 243—50. 15. Aug.)

A. E. Haswell, Über den *veränderlichen Titerwert der Uranlösung.* (Rep. anal. Chem. **2**. 251. 15. Aug. Wien.)

Leonard P. Kinnicutt, *Indirekte Methode zur Bestimmung von Chlor und Brom durch Elektrolyse.* Diese Methode gründet sich darauf, daſs geschmolzenes Chlor- und Bromsilber durch den galvanischen Strom leicht zu metallischem Silber reduziert werden. Die gemischten Haloide werden in einem Platintiegel geschmolzen und nach dem Abkühlen gewogen; dann bringt man ein mit einem Platindraht verbundenes Platinblech in Berührung mit der geschmolzenen Masse, gieſst verdünnte Schwefelsäure auf, so daſs der Tiegel etwa zu $^2/_3$ voll ist und bringt ein zweites Platinblech so an, daſs es eben in die Säure taucht, ohne die Salzmasse zu berühren. Das erste Platinblech wird mit dem negativen und das zweite mit dem positiven Pole verbunden. Sobald der Strom geschlossen ist, beginnt die Zersetzung. Chlor und Brom entwickeln sich am positiven Pole und das Silber wird in schwammigem Zustande reduziert. Die Reaktion dauert 12—18 Stunden; für $1^1/_2$ g gemischte Haloide waren 12 Stunden ausreichend. Nach vollendeter Reduktion wird die Schwefelsäure abgegossen und das Silber mit destilliertem Wasser ausgewaschen, wobei man das Waschwasser durch ein kleines Filter gieſst. Dieses wird getrocknet, verbrannt und zu dem Silber im Tiegel hinzugefügt, welchen man schlieſslich bis zu einem konstanten Gewichte erhitzt. Der einzige Punkt, auf welchen bei dieser Methode besondere Sorgfalt verwendet werden muſs, ist das Schmelzen der gemischten Haloide. Die Temperatur muſs so niedrig als möglich sein, um jede Verflüchtigung zu verhüten. (Amer. Chem. Journ. **4**. 22—25.)

G. Fassbender, Über die *Ruffle'sche Stickstoffbestimmungsmethode.* Der Vf. fand, daſs diese zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in salpeterhaltigen Gemischen empfohlene Methode sehr mangelhaft, aber bei Untersuchungen von salpeterhaltigem Rohguano der bisherigen Bestimmungsmethode vorzuziehen ist. (Rep. anal. Chem. **2**. 225—26. 1. Aug. Bonn.)

R. Warington, Über die *Bestimmung von Salpetersäure und Stickoxyd durch Ferrosalze.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 345—50; C.-Bl. 1882. 603.)

R. Warington, Über die *Bestimmung der salpetersauren Salze im Boden.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 351—60; C.-Bl. 1882. 532.)

Clifford Richardson, *Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.* (Amer. Chem. Journ. **4**. 183—85. Juli.)

V. Francken, Über das *Verfahren von A. Classen* und *A. v. Reiss zur Abscheidung und Bestimmung der Metalle durch Elektrolyse.* (Revue univ. des mines; Chem. News **46**. 105—7. 8. Sept.)

E. Burcker, *Volumetrische Bestimmung des Kalis.* Der Vf. bemerkt, daſs er die von

MARCHAND (S. 605) beschriebene Methode schon längere Zeit in Gebrauch hat, und teilt seine Erfahrungen mit. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6**. 187—89. April.)

Robert W. Mahon, *Volumetrische Bestimmung des Zinks durch Titrieren mit Ferrocyankalium.* Nach einer früher beschriebenen Methode wird eine mit reinem Zink titrierte Lösung von Ferrocyankalium der zu prüfenden Lösung hinzugesetzt und der Endpunkt der Reaktion durch Prüfung eines herausgenommenen Tropfens mit Uranacetat bestimmt. Sobald alles Zink in das Ferrocyanid umgewandelt ist, bringt überschüssiges Ferrocyankalium mit dem Uranacetat einen braunen Fleck hervor (FAHLBERG, Ztschr. anal. Chem **13**. 379). Zur Bestimmung des Zinks in Erzen wird dieses in Salpetersäure und Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat mit Ammoniak gesättigt, um das Eisen auszufällen, wobei das Zink in Lösung bleibt. Das ammoniakalische Filtrat wird dann wieder mit Salzsäure schwach angesäuert und bei Abwesenheit von Mangan ist es in diesem Zustande zum Titrieren geeignet. Wenn aber Mangan zugegen ist, so ist diese Methode weniger geeignet, da dieses bei Gegenwart von Ammonsalzen mit gefällt wird; in diesem Falle muſs man das Zink aus der mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen und den Niederschlag durch Salzsäure wieder lösen. (Amer. Chem. Journ. **4**. 53—55.)

F. P. Treadwell, *Zur Bestimmung des Chroms.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1392—93. 26. [9.] Juni. Zürich.)

Thomas M. Drown und **P. W. Shimer**, *Analyse von Eisenerzen, welche Phosphorsäure und Titansäure enthalten.* (Amer. Chem. Journ. **4**. 1—7.)

Lecoq de Boisbaudran, *Abscheidung des Galliums* (Forts. v. S. 418 u. 519). In der vorliegenden Arbeit beschreibt der Vf. die Trennung des Galliums von Indium und Kadmium. (C. r. **95**. 410—13. [28.*] Aug.)

W. Lenz, *Notiz zur Prüfung von Bismuthum subnitricum.* Bei der von der Pharmakopoe vorgeschriebenen Methode (Auskochen mit Essigsäure, Ausfällen der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser und Verdunsten der nun wismutfreien Flüssigkeit) erhält man bei unreinem Präparate einen Rückstand, welcher nach HAGER's Kommentar aus Kalkerde und Magnesia besteht. Der Vf. erhielt einen solchen Rückstand, welcher frei von beiden Basen war und nur aus Kali bestand. Er führt diese Verunreinigung darauf zurück, daſs möglichenfalls bei der Bereitung des offizinellen Präparates nach der Ausfällung mit Wasser noch vorsichtig mit Kali nachgefällt worden ist, um die Ausbeute zu vergröſsern. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 577—78. Ende Aug. Münster.)

Albert R. Leeds und **Edgar Everhart**, *Methode zur Analyse des Senfes.* Die Vff. bestimmen in der zu untersuchenden Senfprobe Feuchtigkeit und Asche wie gewöhnlich, extrahieren das Öl durch Äther und den Rückstand mit wässerigem Alkohol, wodurch rhodanwasserstoffsaures Sinapin und myronsaures Kali gelöst, das Myrosin dagegen nur koaguliert wird und nebst der Cellulose ungelöst bleibt. Die Lösung der beiden erstgenannten Substanzen wird in einer gewogenen Platinschale eingedampft, bei 105° getrocknet und dann gewogen. Hierauf glüht und wägt man wieder. Aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Kali berechnet man das myronsaure Kali und findet dann das rhodanwasserstoffsaure Sinapin aus der Differenz. Nach der Extraktion mit Alkohol enthält das Filter nur noch Myrosin und Cellulose nebst ein wenig Farbstoff. Man entfernt den anhängenden Alkohol durch freiwillige Verdunstung und behandelt dann Myrosin und Cellulose mit einer $^1/_2$ prozentigen Sodalösung. Die das Myrosin enthaltende Lösung wird durch ein gewogenes Filter dekantiert und der Rückstand noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen. Man erhält dann alles Myrosin in Lösung. Die auf dem Filter gesammelte Cellulose wird getrocknet, gewogen, dann geglüht und die Asche gewogen und in Abzug gebracht. Die das Myrosin enthaltende Lösung neutralisiert man annähernd mit verdünnter Salzsäure, fügt etwa 50 ccm der RITTHAUSEN'schen Kupfervitriollösung zu, neutralisiert dann genau mit verdünnter Natronlauge und läſst den schweren grünen Niederschlag, welchen die Kupfer-Myrosin-Verbindung bildet, sich absetzen. Derselbe wird dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 110° getrocknet und gewogen. Hierauf äschert man ein und wägt die Asche. Das Gesammtgewicht des Niederschlages, nach Abzug der Asche, ist gleich dem vorhandenen Myrosin.

Drei Analysen eines braunen Senfmehles von H. K. und F. B. THURBER u. Co. in New-York ergaben folgende Resultate:

	1	2	3
Feuchtigkeit	6,78	6,90	6,82
Myronsaures Kali	0,61	0,61	0,72
Rhodanwasserstoffsaures Sinapin . . .	10,97	11,19	11,21
Myrosin	28,45	28,70	28,30
Öl	29,22	29,21	29,19
Cellulose	20,24	19,55	20,06
Asche	3,73	3,84	3,70
	100,00	100,00	100,00

Dieses Verfahren kann ebenso gut bei mit Stärke oder Mehl verfälschtem Senf angewandt werden wie bei reinem. Nach dem Ausziehen des Öles mit Äther und des rhodanwasserstoffsauren Sinapins und myronsauren Kalis mit Alkohol kann man den Rückstand mit Malzaufguſs oder mit verdünnten Säuren unter Druck behandeln, um die Stärke in Glykose überzuführen, welche dann in gewöhnlicher Weise bestimmt wird. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 389—94. Ende Juli.)

Carl Arnold, *Neue Farbenreaktion der Alkaloide.* (Arch. Pharm. [3.] **20**. 561—66. Ende Aug. [14. Juli.] Hannover.)

C. Arnold, *Neue Reaktion des Narceïns.* Erwärmt man vorsichtig eine Spur Narceïn mit einigen Tropfen einer Mischung gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Phenol, so tritt zuerst eine gelbe, dann bräunliche, und sobald das Phenol zu verdampfen beginnt, eine schön kirschrote, selbst bei fortgesetztem Erwärmen beständige Färbung auf, welche nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser schmutzig weiſsgelb wird.

Veratrin nimmt, ebenso behandelt, dieselbe schön kirschrote Färbung an, wie beim Erwärmen mit Schwefelsäure allein, und ist diese Färbung des oben erwähnten Narceïns äuſserst ähnlich, jedoch wird sie auf Zusatz von Wasser kanariengelb.

Codeïn wird zuerst schmutzigrotviolett, bei weiterem Erwärmen schmutzigbraun; Delphinin zuerst ziegelrot, bei weiterem Erwärmen rotbraun, Adonitin, Atropin, Brucin, Colchicin, Chinin, Cantharidin, Digitalin, Emetin, Narcotin, Papaverin, Pikrotocin, Solanin, Strychnin werden bei gleicher Behandlung blaſsrötlich oder bräunlich gefärbt. Vf. hat die Reaktion des Narceïns mit zwei von verschiedenen Orten bezogenen Sorten erhalten. (Rep. anal. Chem. **2**. 229. 1. Aug.)

Carl Leuken jun., *Verhalten des Kaliumpermanganates zur Benzoësäure und anderen phenolartigen Verbindungen.* Die von der Pharmakopoë empfohlene Prüfung der Benzoësäure (0,1 Säure in 5 ccm kochendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 16 Tropfen einer halbprozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt, muſs nach acht Stunden farblos erscheinen). Es genügt nicht, um sicher zu sein, daſs die Säure aus echtem Siamharz dargestellt ist. Vf. schlägt folgendes Verfahren vor.

0,1 Benzoësäure mit 16 Tropfen einer wässerigen Natronlösung (1 : 4) geschüttelt, muſs sich mit gelblicher bis bräunlicher Farbe klar lösen. Nach Zusatz von 16 Tropfen einer 0,5 prozentigen Kaliumpermanganatlösung darf man direkt keinen Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen, und nach 8 Stunden muſs eine klare, gelbliche bis grünliche Flüssigkeit über einem grauweiſsen bis bräunlichen Bodensatze stehen. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 518—24. Ende Juli.)

A. Tomaschek, *Zur mikroskopischen Untersuchung der Getreidemehle.* (Ztschr. des österr. Apoth.-Ver. 1882. Nr. 24; Pharm. Centralh. **23**. 406—8.)

V. Wartha, *Zur Abwehr. Gegen Leo Liebermann: Über den Nachweis der freien schwefligen Säure im Weine* (S. 538.) (Ber. Chem. Ges. **15**. 1398—1401. 26. Juni. [Mai.] Budapest.)

F. Simand, *Zur Gerbstoffbestimmungsmethode nach Löwenthal.* (Pol. Journ. **244**. 391—400. Anf. Juni. Wien.)

G. Lunge, Über die *Analyse von Dynamiten.* (Pol. Journ. **245**. 171—73. 26. Juli.)

H. Byasson, *Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanz im Harn.* Vf. bespricht die Methoden, welche zur Bestimmung des Harnstoffes, der Harnsäure, der übrigen stickstoffhaltigen Substanzen (Kreatinin, Kreatin, Leucin, Tyrosin, Hippursäure etc.) und der nicht stickstoffhaltigen Verbindungen (Zucker, Inosit, Milchsäure etc.) benutzt werden können. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6**. 20—26. Juli.)

Aimé Girard, *Bestimmung der adstringierenden Substanz im Weine.* (C. r. **95**. 185—87. [24.*] Juli.)

Julius Löwe, *Bestimmung des Alkoholgehaltes im Weine.* (Pol. J. **245.** 219—25. Anf. Aug. Frankfurt a. M.)

C. Councler und **J. Schröder,** *Das Neubauer'sche Verhältnis der reduzierenden Wirkung von Oxalsäure und Tannin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1373—75. 26. [6. Juni.] Eberswalde und Tharand.)

L. Marquardt, *Quantitative Bestimmung des Fuselöles im Branntweine.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1370—73. 26. Juni und 1661—65. 26. [14.] Juli. Hamburg.)

Antweiler und **Breidenbend,** *Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn durch Gärung.* (Pflüg. Arch. **28.** 179—96; Rep. anal. Chem. **2.** 271—72. 1. Sept.)

J. Skalweit, *Extraktbestimmungen im Kaffee.* (Rep. anal. Chem. **2.** 227—29. 1. Aug. Hannover.)

R. Palm, *Eine Methode, das Pikrotoxin aus seiner Lösung als unlösliches Salz auszuscheiden, sowie über eine quantitative Bestimmung des ersteren.* (Rep. anal. Chem. **2.** 265—67. 1. Sept. St. Petersburg.)

F. Hess, Über die *Analyse der Nitroglycerinsprengmittel.* (Pharm. Centralh. **23.** 310—12. 6. Juli.)

Über galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie;

von

H. Helmholtz.

Bearbeitet von F. Niemöller.

In einer in den Monatsberichten der Berliner Akademie am 2. Febr. 1882 erschienenen Abhandlung: „Die Thermodynamik chemischer Vorgänge", hat Helmholtz einen neuen Begriff, den der freien chemischen Energie, entwickelt, welcher für das Studium der chemischen Vorgänge in einer galvanischen Kette von der größten Wichtigkeit ist.

Zur Einführung in das Verständnis dieses Begriffes werden wir zunächst den Inhalt seiner am 26. Nov. 1877 der Berliner Akademie mitgeteilten und später in den Annalen für Physik und Chemie, Neue Folge **3.** wiederholten Abhandlung wiedergeben, worin der Nachweis geführt wird, daſs zwei Elektroden A und K desselben Metalles immer eine elektrische Potentialdifferenz annehmen müssen, wenn sie sich in einem Gefäſse mit einer Lösung dieses Metalles befinden, und diese Lösung bei K konzentrierter ist als bei A. Werden die Elektroden auſserhalb der Flüssigkeit metallisch verbunden, so geht ein Strom durch die Flüssigkeit von A nach K. Für die Gröſse der elektromotorischen Kraft findet Helmholtz einen Ausdruck, der von den Dampfspannungen des Wasserdampfes über der Salzlösung an beiden Elektrodenflächen abhängt. Diese und ähnliche Betrachtungen haben Helmholtz schlieſslich zu dem Begriffe der freien chemischen Energie geführt.

Die Berechnung der aus den Konzentrationsunterschieden resultierenden elektromotorischen Kraft gelingt mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, nach welchem bekanntlich die von einer umkehrbaren Maschine geleistete Arbeit nur eine Funktion der absoluten Temperaturen ist, zwischen denen sie arbeitet; und zwar ist die Leistungsfähigkeit *dem Unterschiede der Temperaturen* des Wärmereservoirs und des Kühlers direkt proportional. Erleidet also eine Substanz einen umkehrbaren Kreisprozeſs, d. h. macht sie eine Reihe von umkehrbaren Operationen durch, nach deren Verlauf die Substanz schlieſslich wieder in denselben Zustand zurückkehrt, *so ist die von der Substanz geleistete Arbeit gleich Null, wenn die Körper, mit denen die Substanz während des Vorganges in Berührung kommt, alle dieselbe Temperatur haben.* Wollte man eine Substanz bei konstanter Temperatur aus einem Zustande Z in einen Zustand Z' überführen, ihn dann aber

auf demselben Wege nur in umgekehrter Richtung von Z' in Z zurückführen, so würde der obige Satz gar keine neue Wahrheit liefern. Soll der Satz sich nützlich erweisen, so muſs man den Körper auf einem gewissen Wege in den Zustand Z' bringen, ihn dagegen auf ganz anderem Wege wieder in den Zustand Z versetzen. Der ganze Prozeſs muſs auch in entgegengesetzter Weise ausführbar sein.

Die Substanz, die in der angeführten Arbeit einem reversiblen Kreisprozesse unterworfen wird, ist eine Salzlösung, die zwischen den Elektroden A und K sich befindet. Das Metall der Elektroden ist gleich demjenigen, welches in der Lösung enthalten ist. Die Konzentration ist zu Anfang des Prozesses eine beliebige, bei K gröſser als bei A, und in der ganzen Flüssigkeit bekannt. Durch Elektrolyse wird die Konzentration geändert und die Lösung in einen Zustand Z' übergeführt; dann wird der ursprüngliche Zustand Z wieder hergestellt, indem an allen Stellen, wo die Konzentration zugenommen hat, Wasserdampf niedergeschlagen wird, während an allen Stellen, wo die Konzentration abgenommen hat, Wasser verdampft wird. Während des ganzen Kreisprozesses wird die Temperatur durch Zuführung oder Wegnahme von Wärme konstant erhalten. Man sieht leicht ein, daſs man den ganzen Prozeſs umkehren kann, d. h. man kann den Zustand Z' herbeiführen, indem man zuerst Dampf niederschlägt, resp. entwickelt, aber in genau entgegengesetzter Weise von vorher, und darauf kann man wieder den Zustand Z herstellen, indem man den Strom in der der früheren entgegengesetzten Richtung durch die Lösung leitet.

Wir werden nun zunächst zeigen, daſs man sowohl die Arbeit des galvanischen Stromes, als auch diejenige, welche der sich dehnende Dampf leistet, resp. der niedergeschlagene erleidet, genau berechnen kann. Die Arbeit des elektrischen Stromes J in der Zeiteinheit ist bekanntlich gleich EJ, wenn E den Unterschied der Potentialfunktionen an der Ein- und Austrittsstelle des Stromes bezeichnet. Sind P_k und P_a die Werte der Potentialfunktionen an der Kathode K und der Anode A, so ist diese Arbeit

$$A = J(P_k - P_a) \tag{1}$$

in der Zeiteinheit. Diese Stromarbeit wird zum Teil in Wärme umgesetzt; es kann aber der auf die Wärmeentwickelung entfallende Teil beliebig klein gemacht werden durch Verkleinerung der Stromstärke, da er ja dem Quadrat der Stromstärke proportional ist. Wir müssen diese Wärme verschwindend klein machen, weil sonst der Prozeſs nicht reversibel wäre. Es würde die Wärme durch Leitung oder Ausstrahlung vom Wärmeren zum Kälteren übergehen, dieser Vorgang ist aber nicht umkehrbar.

Um die Arbeit des sich dehnenden Dampfes zu berechnen, nehmen wir an, daſs die Salzlösung den Boden eines Cylinders bedecke, dessen Querschnitt gleich der Flächeneinheit sei. Durch einen verschiebbaren Kolben sei der Cylinder verschlossen. Im Inneren des Cylinders sei p der Druck des Dampfes über der Salzlösung, auſserhalb des Cylinders habe der Wasserdampf den Druck $p_1 < p$. Den Auſsenraum nennen wir R. Einen Ausdruck für die Arbeit, welche eine Gewichtseinheit Wasserdampf beim Verdampfen aus der Lösung in den Raum R leistet, erhalten wir, wenn wir den Kolben so weit heben, daſs eine Gewichtseinheit aus der Lösung verdampft. Darauf können wir den neu gebildeten Dampf in den Raum R treten lassen. Ist V das Volum der Gewichtseinheit Wasserdampf bei der Versuchstemperatur, so muſs bei dem angegebenen Querschnitte des Cylinders der Kolben um V Längeneinheiten gehoben werden, bis eine Gewichtseinheit verdampft ist. Zu der Arbeit, die beim Heben des Kolbens zur Überwindung der Reibung etc. geleistet worden ist, hat der sich entwickelnde Dampf beigetragen, in-

dem er auf der Strecke von V Längeneinheiten den Druck p auf den Kolben ausübte. Dieser Teil der Arbeit ist $= pV$. Nun mufs der Dampf, nachdem er von der Salzlösung getrennt ist, sich noch bei konstanter Temperatur vom Volum V zum Volum V_1 ausdehnen, bis p auf p_1 gesunken ist. Auch diese Dehnung kann in einem geschlossenen Cylinder vorgenommen werden, man findet dann leicht, dafs dieser Teil der Arbeit $= \int_V^{V_1} p dv$ ist. Es ist also:

$$W = pV + \int_V^{V_1} p\, dv \tag{2}$$

die gesuchte Arbeit. Da bei niederen Temperaturen für Wasserdampf das Mariotte'sche Gesetz nahezu gilt, so kann man $p = \frac{p_1 V_1}{V}$ setzen, dann ist:

$$W = p_1 V_1 \left(1 + \log\left(\frac{V_1}{V}\right)\right)$$

oder auch:

$$W = p_1 V_1 \left(1 + \log \frac{p}{v_1}\right). \tag{2a}$$

W ist um so gröfser, je gröfser p ist, so dafs also der aus einer verdünnten Lösung sich entwickelnde Wasserdampf mehr Arbeit leistet, als wenn das gleiche Gewicht Dampf aus einer stark konzentrierten sich entwickelt. Soll umgekehrt eine Gewichtseinheit Dampf aus dem Raume R entnommen und dann in die Lösung, über welcher die Dampfspannung p ist, niedergeschlagen werden, so erhält man den Ausdruck (2), aber mit negativem Vorzeichen, weil der Dampf jetzt Arbeit erleidet.

Wir nehmen nun an, dafs die Salzlösung in einer sehr dünnen Glasröhre von der Länge a enthalten sei, die an beiden Enden durch Elektroden A und K von demselben Metalle, welches in der Lösung sich befindet, geschlossen sei; dafs ferner durch geeignete Vorrichtungen zu jedem Punkte im Inneren der Röhre und zu den inneren Elektrodenflächen Wasserdampf aus einem Raume R mit dem Drucke p_1 gelangen könne, und umgekehrt. Wir verstehen unter elektrolytischem Äquivalent des Kations diejenige Gewichtsmenge desselben, die in der Zeiteinheit von der Stromeinheit an der Kathode niedergeschlagen wird, und bezeichnen mit q das Gewicht Wasser, welches mit einem elektrolytischen Äquivalente Salz in der Lösung verbunden ist. q sei am gröfsten bei der Elektrode A und nehme kontinuierlich ab bis K, so dafs also die Lösung bei A konzentrierter ist als bei K. Wenn man die Änderungen kennen lernen will, welche die Konzentration erleidet, wenn während der Zeiteinheit ein Strom J bei A in die Röhre eingeleitet wird, so braucht man dazu die Überführungszahl n des Kations. Bekanntlich ist diese Zahl für Kupfer in Kupfervitriol nahezu $= {}^1/_3$ und nimmt mit dem Wassergehalte zu. Eine Stromeinheit führt also in der Zeiteinheit ${}^1/_3$ Äquivalent Cu in der Richtung von A nach K durch jeden Querschnitt der Strombahn, dagegen ${}^2/_3$ Äquivalent des Anions durch jeden Querschnitt von K nach A. Das Gewicht ${}^1/_3$ Cu wird sich bei K an der Elektrode ablagern, und da ${}^2/_3$ vom Anion von K nach A wandert, so mufs aufserdem noch ${}^2/_3$ Metall bei K aus der Lösung frei werden, welches sich ebenfalls bei K ablagert. Im ganzen wird also K um ein Äquivalent Cu schwerer, und die Lösung ist bei K um ${}^2/_3$ Äquivalent Salz ärmer geworden. Bei A ist ${}^1/_3$ Äquivalent Cu fortgeführt worden, wodurch ${}^1/_3$ Anion frei geworden ist. Dieses

$^1/_3$ Anion verbindet sich sofort mit dem Metalle von A, so daſs die Konzentration bei A dieselbe bleiben würde, wenn nicht die $^2/_3$ Äquivalente Anion, die der Stromrichtung entgegen nach A wandern, $^2/_3$ Cu von der Elektrode A auflöste. Deshalb nimmt die Salzlösung bei A um $^2/_3$ Äquivalent des Salzes zu und die Elektrode A wird um ein Äquivalent Cu leichter. Das Resultat der Elektrolyse ist also, daſs ein Äquivalent Cu von A nach K geführt ist und scheinbar $^2/_3$, allgemeiner $J(1-n)$ Äquivalent Salz von der Kathode zur Anode geführt ist. Offenbar ist die Stromarbeit für die Überführung des Metalles gleich Null, da ja dasselbe Gewicht, welches von A gelöst wird, auf K wieder abgelagert wird.

Da Salz von den konzentrierten Teilen der Lösung nach den verdünnten Teilen (scheinbar) übergeführt wird, so wird bei der gewählten Stromrichtung der Konzentrationsunterschied allmählich ausgeglichen. Wäre die Lösung sich selbst überlassen, so würden die (chemischen) Anziehungskräfte zwischen Salz und Wasser, die sich in der Diffusion zeigen, dasselbe bewirken. Diese chemische Kraft ist offenbar die wahre Ursache der elektrischen Potentialdifferenz der beiden Elektroden. Da die Dampfspannung des Wasserdampfes über einer Salzlösung ein Maſs der Anziehungskraft zwischen Salzlösung und Wasser bildet, so muſs sich die Potentialdifferenz durch die Dampfspannungen an beiden Elektrodenflächen ausdrücken lassen.

Nach der Elektrolyse soll der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt werden durch Verdampfung, resp. Niederschlag von Wasserdampf. Es muſs natürlich bei A Wasser niedergeschlagen und bei K verdampft werden. Dadurch wird eine Strömung in der Lösung von A nach K hervorgerufen. Es ist leicht, einzusehen, daſs alle Teile des Anions genau die frühere Stellung wieder einnehmen, wenn durch jeden Querschnitt $Jq(1-n)$ Gewichtsteile Wasser in der Richtung von A nach K gehen. Da nämlich infolge der Elektrolyse $J(1-n)$ Äquivalent Anion von K nach A durch den Querschnitt gegangen ist, so wird diese Wanderung gerade aufgehoben, wenn $Jq(1-n)$ Gewicht Wasser in umgekehrter Richtung durch denselben Querschnitt geht, denn dieses Wasser führt $J(1-n)$ Äquivalent Salz mit sich, worin $J(1-n)$ Äquivalent Anion enthalten ist. Sind also a und b zwei Querschnitte auf der Strombahn, n und n' die Überführungszahlen von Cu an diesen beiden Stellen, die im allgemeinen wegen der Verschiedenheit der Konzentration verschieden sind, und geht der Strom von a nach b, so tritt durch Elektrolyse in den Raum r zwischen a und b $(1-n')$ Anion ein und $(1-n)$ Anion aus, also Zunahme $= (1-n')-(1-n) = n-n'$ Anion. Infolge des Wasserstromes tritt $1-n$ Anion ein in r und $1-n'$ aus, also Zunahme $n'-n$. Die Summe der Zunahmen ist Null. Ebenso tritt durch Elektrolyse n Cu ein und n' aus, also Zunahme $=$ $(n-n')$ Cu, der Wasserstrom bewirkt die Zunahme $(n'-n)$Cu, so daſs nach Beendigung des Kreisprozesses im Raume r weder das Metall noch das Anion eine Zunahme zeigt.

Da die Geschwindigkeit des Wassers:

$$y = Jq(1-n) \tag{3}$$

nach unseren Voraussetzungen über die Konzentration im allgemeinen nach der Kathode hin abnimmt, so wird sich an allen Stellen der Strombahn Wasser ansammeln, welches durch Verdampfung entfernt werden muſs. Bei A wird die Wassermenge $y_a = Jq_a(1-n_a)$ niedergeschlagen, die in die Lösung eintritt, und bei K die austretende Menge $y_k = Jq_k(1-n_k)$ verdampft, der Unterschied $y_a - y_k$ muſs zwischen A und K verdampft werden. Die Arbeit des sich dehnenden Dampfes setzt sich also aus drei Beträgen zusammen, so daſs man setzen kann:

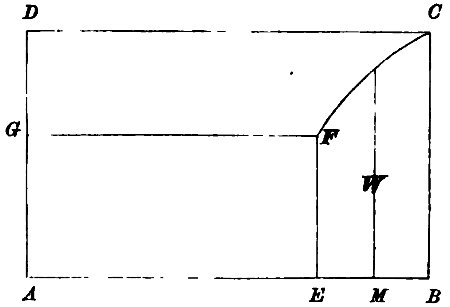
$$\mathfrak{W} = -W_1 + W_2 + W_3. \tag{4}$$

W_2 ist die Arbeit des bei K sich entwickelnden Dampfes, W_3 die Arbeit, welche der zwischen A und K sich bildende Dampf leistet, $-W_1$ ist die negative Arbeit, welche der bei A niedergeschlagene Dampf erleidet. W die Gesamtarbeit. Die Arbeiten W_1 und W_2 sind leicht zu berechnen. In Gleichung (2 a) ist schon die Arbeit der Gewichtseinheit Dampf angegeben, wenn derselbe unter dem Druck p sich entwickelt und dann in den Raum R mit dem Druck p_1 ausströmt. Setzt man in dieser Gleichung statt p den Druck p_a, wodurch W in W_a übergeht, so ist offenbar, da bei A das Wassergewicht y_a niedergeschlagen wird:

$$-W_1 = -y_a \cdot W_a, \text{ und } W_2 = y_k W_k.$$

Um W_3 zu berechnen, betrachten wir die Geschwindigkeit des Wassers in zwei Punkten, die die Entfernungen x und $x + dx$ von K haben. Durch den Querschnitt in der Entfernung x von K fliefst in der Zeiteinheit das Gewicht y, durch den folgenden fliefst die Menge $y + dy$, so dafs sich zwischen beiden Querschnitten die Wassermenge dy ansammelt, zu deren Verdampfung die Arbeit $dy . W$ geleistet wird, wenn der Druck p in dem Ausdruck für W der Druck über der Salzlösung zwischen beiden Querschnitten ist. Zur Verdampfung des Wassers auf der ganzen Strombahn zwischen A und K gehört die Arbeit $\int_{y_k}^{y_a} dy . W$. Es ist also:

$$\mathfrak{W} = -y_a W_a + y_k W_k + W \int_{y_k}^{y_a} dy . W.$$



In beistehender Figur repräsentieren AB die an der Elektrode A eintretende Wassermenge y_a, die Ordinate $BC = AD$ die Arbeit, welche zum Verdampfen der Gewichtseinheit Wasser erforderlich ist bei dem Druck p_a, so ist die Fläche $ABCD = y_a . W_a$, die Fläche ist negativ zu nehmen. AE ist $= y_k$, und $AG = EF = W_k$, es mufs $AG < AD$ sein, da $W_k < W_a$ ist, $AEFG$ ist $= y_k W_k$.

Nimmt die Geschwindigkeit von AB bis AE ab, wenn man von der Elektrode A zur Elektrode K fortschreitet, so wird auch die Arbeit W abnehmen, von W_a bis W_k wegen der Abnahme des Druckes p. Man kann die Abnahme von W durch eine Kurve CF darstellen, welche man erhält, wenn man für jeden Punkt der Strombahn die Geschwindigkeit y mifst und auf AB abträgt (z. B. bis M) und im Endpunkte ein Lot errichtet von der Länge W. Die Fläche $EBCF$ giebt dann die Arbeit W_3. Die negative Fläche $CDGF$ stellt dann die Gesamtarbeit des sich dehnenden Dampfes dar; diese Arbeit ist negativ.

Da die ganze von der Substanz während des Kreisprozesses geleistete Arbeit gleich Null sein mufs, so folgt, dafs die Arbeit, welche für den elektrischen Strom von der Lösung aufgewandt wird, positiv sein mufs. Die unter (1) angegebene Arbeit $J(P_k - P_a)$ und der Inhalt der negativen Fläche $CDGF$ mufs gleich Null sein, also ist $J(P_k - P_a) =$ dieser Fläche, aber positiv gerechnet. Da also $P_k - P_a$ selbst positiv ist, so mufs ein Strom entstehen, der in der Lösung von der verdünnten Flüssigkeit zur konzentrierteren geht. Um die Gröfse der Fläche für kleine Konzentrationsunterschiede von den Elektroden zu berechnen, können

wir dieselbe als Trapez ansehen. Dann ist der Inhalt $= (W_a - W_k)\left(\frac{y_a + y_k}{2}\right)$, also $= Jq(1-n).p_1 V_1 \log\left(\frac{p_a}{p_k}\right)$, wenn man die Gleichungen (2a) und (3) benutzt. Demnach ist $P_k - P_a = q(1-n)p_1 V_1 \log\left(\frac{p_a}{p_k}\right)$, wenn $q(1-n)$ einen Mittelwert bezeichnet, der zwischen den Werten dieser Gröſse an beiden Elektroden liegt. Unter p_1 kann man irgend einen Druck verstehen, da ja $p_1 V_1 = p.V$ ist. Für gröſsere Konzentrationsunterschiede ist die Formel nicht zu gebrauchen. Die genaue Formel findet man, wenn man $CDGF = \int_k^a y dW$ setzt, und für dW nach (2a) den Wert $p_1 V_1 \frac{dp}{p}$ setzt. Es ist dann die Fläche $= Jp_1 V_1 \int_k^a q(1-n)\frac{dp}{p}$ u.

(4) $$P_k - P_a = p_1 V_1 \int_k^a q(1-n)\frac{dp}{p}.$$

Nach Wüllner's Versuchen ist die Verminderung des Dampfdruckes der in konstant bleibender Wassermenge gelösten Salzmenge direkt, also dem q umgekehrt proportional. Ist p_0 der Druck des Dampfes über reinem Wasser, bei der Temperatur des Versuches, so ist also $p = p_0 - \frac{b}{q}$, wo b eine von der Art des Salzes abhängige Konstante bezeichnet. Setzt man q in (4) statt p ein, so ist:

(4a) $$P_k - P_a = bp_0 V_0 \int_k^a \frac{(1-n)dq}{p_0 q - b},$$

wenn $p_1 V_1 = p_0 V_0$ gesetzt wird. Wir setzen nun zur Abkürzung $\frac{b}{p_0} = q_0$ und nehmen an, daſs n wenig von der Konzentration abhängig sei, so daſs $1-n$ vor das Integralzeichen treten kann. Dann findet sich:

(5) $$P_k - P_a = bV_0(1-n)\log\left(\frac{q_a - q_0}{q_k - q_0}\right).$$

Bei verdünnten Lösungen trifft die Annahme zu, daſs n nahezu konstant ist, ebenso bei den Verbindungen der Alkalien mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod, Cyan. q_0 ist im allgemeinen so klein, daſs es neben q_a und q_k verschwindet, deshalb kann man bei geringen Unterschieden der Konzentration setzen:

(5a) $$P_k - P_a = bV_0(1-n)\log\left(\frac{q_a}{q_k}\right).$$

Man erhält die Gleichung aus (4a), wenn man b gegen $p_0 q$ vernachlässigt, b ist ja gleich $q(p_0 - p)$, da $p_0 - p$ gewöhnlich sehr klein ist, so ist das erlaubt.

Da b für verschiedene Temperaturen nach Wüllner's Versuchen dem Druck p_0 nahezu proportional ist, und das Produkt $p_0 V_0$ der absoluten Temperatur proportional wächst, so folgt ein geringes Anwachsen der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur, was die Versuche bestätigen.

Um die Übereinstimmung der Formel (5a) mit der Erfahrung zu prüfen, muſs

man die Konstante b kennen. Für Kupfervitriol ist die Konstante nicht genau bekannt, man kann aber das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte für verschiedene Konzentrationen berechnen ohne Kenntnis von b. Setzt man für $P_k - P_a$ kurz A, so mufs $\eta = \frac{1}{b V_0 (1-n)} = \frac{1}{A} \log \left(\frac{q_a}{q_k}\right)$ nahezu konstant sein für verschiedene Konzentrationen.

Statt $\frac{q_a}{q_k}$ kann man $\frac{S_a}{S_k}$ setzen, wenn S das Gewicht des zur Gewichtseinheit wasserfreien Salzes zugesetzten Wassers bezeichnet. Die elektromotorische Kraft A ist von J. Moser für verschiedene Konzentrationsunterschiede gemessen und in nachstehender Tabelle in Tausendteilen eines Daniell'schen Elementes angegeben. Die bei der Berechnung von η gebrauchten Logarithmen sind Brigg'sche.

Kupfersulfat.

S_a	S_k	A beobachtet	η	A berechnet
128,5	4,208	27	0,0550	26,9
—	6,352	25	0,0525	23,9
—	8,496	21	0,0562	21,4
—	17,07	16	0,0548	15,9
—	34,22	10	0,0575	10,4

η erweist sich nahezu konstant. Der Mittelwert ist 0,0552. Mit Hilfe dieses Mittelwertes kann man A aus der Formel:

$$A = \frac{1}{0{,}0552} \log \left(\frac{S_a}{S_k}\right)$$

berechnen.

Obschon Helmh. zur Berechnung von A eine andere Formel benutzt, die auf das Steigen von $1 - n$ mit der Konzentration Rücksicht nimmt, so geben wir doch die hier gefundenen Gröfsen A an, da sie nahezu mit den von Helmholtz angegebenen Werten von A übereinstimmen. Die Übereinstimmung ist eine gute.

Für den Zinkvitriol liegen drei Beobachtungen von Hittorf für den Wert von $1 - n$ vor, nämlich:

$$1-n = 0{,}778 \text{ für } S = 2{,}524$$
$$1-n = 0{,}760 \text{ für } S = 4{,}052$$
$$1-n = 0{,}636 \text{ für } S = 267{,}16\ .$$

Diese Gröfsen liefern die Interpolationsformel:

$$1-n = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}.S^{-\alpha},$$

worin

$$\mathfrak{A} = 0{,}636,\ \mathfrak{B} = 0{,}44445,\ \alpha = 0{,}60474.$$

Setzt man diesen Ausdruck in (4a), indem man statt $p_0 q - b$ einfach $p_0 q$ setzt und $\frac{dS}{S}$ für $\frac{dq}{q}$, so findet man:

$$A = \mathfrak{A}\, b\, V_0 \left\{\log \frac{S_a}{S_k} - \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}\,\alpha} \left(S_a^{-\alpha} - S_k^{-\alpha}\right)\right\}.$$

Wenn man den eingeklammerten Ausdruck durch A dividiert, so mufs der Wert $= \eta$ konstant sein, da ja η auch $= \frac{1}{\mathfrak{A} b V_0}$ ist.

Zinksulfat.

S_a	S_k	A beobachtet	η	A berechnet
163	1,972	36	0,09838	35,2
—	2,963	28	0,11665	29,5
—	4,944	22	0,11505	23,6
—	10,889	18	0,10700	16,2

Die beobachteten Werte von A sind von J. Moser gefunden, die berechneten aus der Formel mit dem Mittelwert von $\eta = 0{,}10927$ hergeleitet. Wenn wir die elektromotorische Kraft $P_k - P_a$ in elektromagnetischem Maſs ausdrücken wollen, müssen wir die rechte Seite von (5a) mit E multiplizieren, wo E die bekannte Weber'sche Geschwindigkeit ist. Bis jetzt ist ja das elektrostatische Maſs angewandt. Nach Fr. Weber ist die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes in elektromagnetischem Maſs:

$$D = 1{,}0954.10^{11} \cdot \frac{\mathrm{mm}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{mg}^{\frac{1}{2}}}{\mathrm{sec}^2}.$$

Die elektromagnetische Stromeinheit Weber's zersetzt in der Sekunde 0,009 270 5 mg Wasser, also $\frac{159{,}5}{18}$ mal soviel Kupfersulfat, d. h.:

$$0{,}082\,147\ \mathrm{mg}\ (CuSO_4).$$

Eine elektrostatische Stromeinheit zersetzt also nur $\frac{0{,}082\,147}{E}$ mg, da sie E mal so klein ist. Man hat also die Proportion:

$$q : \frac{0{,}082\,147}{E} = S : 1, \text{ oder } Eq = 0{,}082\,147\ S.$$

Eb ist $= Eq(p_0 - p)$, also, wenn p den Druck über einer Lösung, bestehend aus S-Teilen Wasser und 1 Teil Salz bezeichnet, ist $Eb = 0{,}082\,147\ S(p_0 - p)$. Demnach wird aus (5a):

$$(6) \qquad P_k - P_a = 0{,}082\,147\ S \left(\frac{p_0 - p}{p_0}\right) V_0 p_0 \log \left(\frac{S_a}{S_k}\right) (1 - n).$$

Wird der Druck p auch nach absolutem Kraftmaſs berechnet, so giebt die Gleichung die elektromotorische Kraft der Zelle in elektromagnetischen Einheiten.

Das Volum V_0 von 1 mg gesättigten Wasserdampfes ist 58721 cmm bei 20^0, wo die Spannkraft 17,591 mm Quecksilber ist.

Wäre der Druck 760 mm, so würde auf 1 qmm der Druck $1{,}033.10^4$ mg ausgeübt. Da 1 mg = 9806 absoluten Krafteinheiten, so ist der Atmosphärendruck $= 1{,}033.0{,}9806.10^8 = 1{,}0133.10^8$, während $p_0 = \frac{17{,}591}{760}.1{,}0133.10^8$. So findet sich $V_0 p_0 = 1{,}35.10^{11}$.

Man kann nun Gleichung (6) benutzen, um das Verhältnis $\frac{p_0 - p}{p_0}$ für eine einprozentige Lösung (also $S = 99$) zu berechnen, wenn $P_k - P_a$ bekannt ist. Man findet aus der Tabelle für Kupfersulfat mit Hilfe von D, der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes, daſs $\frac{p_0 - p}{p_0}$ etwa $= 0{,}00091$ sein muſs.

J. Moser hat diese Gröfse direkt zu bestimmen gesucht, er fand Werte, die zwischen 0,0076 und 0,00110 schwankten.

Von grofsem Interesse würde die Bestimmung der Überführungszahl von Zinkchlorid sein, welche beträchtliche Unterschiede für verschiedene Konzentrationen zeigt. Da nach den Angaben von Helmholtz die Verminderung des Dampfdruckes bei konzentrierten Lösungen sehr grofs ist, so würde sich diese Flüssigkeit besonders eignen zur Berechnung des absoluten Wertes der elektromotorischen Kraft.

J. Moser hat in den Monatsberichten der Berl. Akad. 8. Nov. 1877 Versuche veröffentlicht, welche die Theorie von Helmholtz durchaus bestätigen. Zwei Gläser wurden mit verschieden konzentrierten Lösungen desselben Salzes gefüllt, durch einen Heber verbunden und die in den Gläsern befindlichen Elektroden durch eine metallische Leitung geschlossen. Er untersuchte Lösungen von Zinksulfat, Zinknitrat, Zinkacetat, Zinkchlorid, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Eisenchlorid, Silberacetat, Silbernitrat u. a., bei allen Lösungen ging der Strom in der Flüssigkeit von der verdünnten zur konzentrierten Lösung.

Nach der Formel (4a) mufs eine Spannungsreihe bestehen; ihr Vorhandensein wurde von ihm dadurch bestätigt, dafs er z. B. fünf Gläser, von denen das 1., 3., 5. gleich starke Lösung von 45 p. c., das 2. von 60 p. c., das 4. von 15 p. c. enthielt, durch vier Heber hintereinander verband. Die eine Elektrode wurde in 1 getaucht, die zweite der Reihe nach in 2, 3, 4, 5. Beim Eintauchen der zweiten in 3 und 5 entstand kein Strom, denn die Konzentrationen waren gleich der in 1. Beim Eintauchen der zweiten Elektrode in 2 und 4 beobachtete er elektromotorische Kräfte von verschiedener Gröfse und entgegengesetzter Richtung. Zwischen sehr verdünnter und konzentrierter Zinkchloridlösung beobachtete er eine Kraft gleich $^1/_5$ Daniell.

Inhalt: Aillaud, Wässer des Isthmus von Panama 644. — Antweiler und Breidenbend, Best. des Zuckers im diabetischen Harn 648. — Arnold, C., Farbenreaktion der Alkaloide 647; Reaktion der Narceïne 647. — Berwerth, F., Chem. Zusammens. der Amphibole 643. — Boussingault, Auftreten von Mangan an der Oberfläche der Gesteine 644. — Brandl, J., Chem. Zusammens. der Mineralien der Kryolithgruppe 643. — Burcker, E., Volumetr. Best. des Kali 645. — Byasson, H., Best. der stickstoffhaltigen Subst. im Harn 647. — Chittenden, R. H., und J. S. Ely, Einfl. der Peptone etc. auf die diastat. Wirkung des Speichels 643. — Clarke, F. W., und N. W. Perry, Neues Mineral von Colorado 644. — Councler, C., und J. Schröder, Reduzier. Wirk. von Oxalsäure u. Tannin 648. — Drown, Th. M., und P. W. Shimer, Phosphor- u. titansäurehaltige Eisenerze 646. — Duggan, J. R., Best. des Harnstoffes durch Natriumhypobromit 645. — Dunnington, F. P., Columbit, Orthit und Monazit 643. — Fassbender, G., Ruffle'sche Stickstoffbestimmungsmethode 645. — Francken, V., Abscheid. und Best. der Metalle durch Elektrolyse 645. — Girard, A., Best. der adstringierenden Subst. im Weine 647. — Grüning, W., Chemie der Nymphaeaceen 642. — Haswell, A. E., Mafsanalyt. Bestimm. und Trenn. der Metalle 645; Veränderl. Titerwert der Uranlösung 645. — Helmholtz, H., Galvan. Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede 648. — Hess, F., Nitroglycerinsprengmittel 648. — Hoppe-Seyler, F., Einwirk. des Sauerstoffes auf Gärungen 641. — Jaksch, R. v., Acetessigsäure im Harn 643. — Just, L., Können Pflanzen Kohlenoxyd assimilieren? 642. — Kinnicutt, L. P., Best. von Chlor und Brom durch Elektrolyse 645. — Külz, E., Urochloralsäure 643; Cystin 643. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheid. des Galliums 646. — Leeds, A. R., und E. Everhart, Analyse des Senfes 646. — Lefort, J., und P. Thibault, Einfl. des arab. Gummi bei gewissen chem. Reakt. 643. — Lenz, W., Prüfung von Bismuthum subnitricum 646. — Leuken, C., Verh. des Kaliumpermanganates zu Benzoesäure etc. 647. — Löwe, J., Bestimm. des Alkoholgeh. im Wein 648. — Lunge, G., Analyse von Dynamiten 647. — Mahon, R. W., Volumetr. Best. des Zinks 646. — Mallat, A. J., Nachw. und Best. des Lithiums in den Mineralwässern von Vichy 644. — Marcano, V., Gärung der Stärke 641. — Marquardt, L., Quant. Best. des Fuselöles im Branntw. 648. — Meunier, St., Meteorit von Estherville 644. — Miron und Bruneau, Künstl. Darst. von Calcit und Witherit 643. — Nachbaur, K., Unters. der Embryonen von ungekeimtem Roggen 641. — Niemöller, F., Galvan. Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede 648. — Palm, R., Methode, das Pikrotoxin aus seiner Lösung als unlösl. Salz auszuscheiden 648. — Ricciardi, L., Lavastrom vom Ätna 644. — Richardson, Cl., Best. der zurückgegang. Phosphors. 645. — Ross, W. A., Ursache der Färbung des Sapphirs, Lazuliths etc. 643. — Schulz, H., Theorie der Arsenwirk. 643. — Simand, F., Gerbstoffbestimmungsmethode nach Löwenthal 647. — Skalweit, J., Extraktbest. im Kaffee 648. — Tomaschek, A., Mikroskop. Unters. der Getreidemehle 647. — Treadwell, F. P., Best. des Chroms 646. — Warington, R., Bestimm. von Salpeters. und Stickoxyd durch Ferrosalze 645; Best. der salpeters. Salze im Boden 645. — Wartha, V., Nachw. der freien schwefligen Säure im Wein 647.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 42. **Chemisches Central-Blatt.** 18. Oktober 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. van Monckhoven, Über den *Einfluſs der Temperatur auf die Spektren der Metalloide.* KIRCHHOFF und BUNSEN haben gezeigt, daſs die Temperatur der Flamme, in welcher eine Substanz verdampft wird, keinen Einfluſs auf die Stellung der hellen Linien im Spektrum hat. Verflüchtigt man z. B. Natrium oder Lithium in einer Alkoholflamme oder im Knallgasgebläse, so bleiben die Linien dieselben, aber ihr Glanz erhöht sich mit der Temperatur. Sehr oft erscheinen neue feine Linien in höherer Temperatur, aber niemals verschwinden die, welche schon in niedriger Temperatur vorhanden waren. Wenn sich dies für alle Metalldämpfe in der That so verhält, so gilt dies doch nicht für die der Metalloide *. In der That hat PLÜCKER gezeigt, daſs Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Selen etc. zwei verschiedene Spektren geben, welche keine einzige Linie gemeinschaftlich haben, je nachdem die Röhren, in welchen diese Substanzen enthalten sind, durch den gewöhnlichen Funken einer Elektrisiermaschine oder durch den einer Leydener Flasche erhitzt werden. Er nimmt demnach an, und alle Physiker stimmen ihm hierin bei, daſs gewisse einfache Körper bei hoher Temperatur (Leydener Flasche) ein anderes Spektrum geben, als bei niedriger Temperatur (gewöhnlicher Funken). Nun aber haben zahlreiche und verschiedene Versuche dem Vf. gezeigt, daſs man die Spektren für hohe Temperatur auch bei niedriger Temperatur hervorbringen kann, und umgekehrt. So erhält man z. B. bei schwachem Drucke (0,001 m) mit Sauerstoff- oder Stickstoffröhren und sehr kleinen Leydener Flaschen das Spektrum, welches PLÜCKER den hohen Temperaturen zuschreibt, während doch die Röhre sich nach mehreren Minuten kaum wahrnehmbar erwärmt und der von dem glühenden Gase entwickelte Glanz nur auſserordentlich schwach ist. Dieselbe Röhre giebt, wenn sie durch eine sehr kräftige Induktionsspirale (ohne eingeschalteten Kondensator) erhitzt wird, ein höchst lebhaftes Licht, erhitzt sich rasch und zeigt gleichwohl das Spektrum, welches nach PLÜCKER den niedrigen Temperaturen entspricht.

Folgender Versuch ist aber noch entscheidender. Durch eine H-förmige, Stickstoff, Sauerstoff oder irgend ein Gas, welches zwei Spektren giebt, enthaltende Röhre leitete man zu gleicher Zeit die Ströme zweier Induktionsspiralen, von denen die eine einen Kondensator eingeschaltet enthielt. In diesem Falle beobachtet man zwei übereinander gelagerte Spektren: das für höhere Temperaturen (Leydener Flasche), und das für niedere Temperaturen (gewöhnlicher Funken). Nach der Hypothese von PLÜCKER würde demnach das Gas zu gleicher Zeit zwei verschiedene Temperaturen haben, was unzulässig ist. Man kann vielleicht einwerfen, daſs die Unterbrecher der beiden Spiralen nicht genau gleichzeitig wirken und daſs die gleichzeitige Wahrnehmung der Spektren die Folge der

* Der Wasserstoff ist hiervon ausgenommen. Allein bekanntlich verhält sich der Wasserstoff wie ein Metall, und zwar nicht nur bezüglich seiner chemischen, sondern auch seiner physikalischen Eigenschaften. Er steht in Anbetracht seiner Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität zu den anderen Gasen in dem Verhältnisse wie Quecksilber zu den übrigen Flüssigkeiten.

Nachwirkung der Netzhaut sei. Allein dem ist nicht so, denn gewisse Substanzen, besonders Sauerstoff, strahlen noch mehrere Zehntelsekunden lang Licht aus, nachdem der Strom bereits unterbrochen ist. Der Vf. erblickt die Ursache der Verschiedenartigkeit der Spektren solcher Substanzen in einem eigentümlichen Vibrationszustande der Moleküle, welcher direkt von der Natur der angewandten Elektrizität abhängig ist. So hat z. B. eine Röhre mit sehr verdünntem Wasserstoffe unter dem Einflusse des gewöhnlichen Funkens ein ganz anderes Aussehen, als unter dem des Kondensatorfunkens. Die sehr verdünnten Gase besitzen, wenn sie von dem kontinuierlichen Strome einer Säule oder von dem diskontinuierlichen Funkenstrome einer Induktionsspirale durchströmt werden, den unter dem Namen Schichtung bekannten dynamischen Zustand. Diese Schichtung aber ist durchaus verschieden, je nachdem man einen gewöhnlichen oder kondensierten Funken, oder endlich einen kontinuierlichen Strom mit hoher Spannung anwendet. (C. r. **95**. 520—22. [18.*] Sept.)

W. H. Perkin, Über *Zirkularpolarisation durch chemische Körper unter dem Einflusse des Magnet.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1363—68. 26. [12.] Juni.)

G. Planté, Über die *Bildung sekundärer Ketten aus Bleiplatten.* Der Vf. teilt zuerst seine älteren Versuche mit über die Herstellung sekundärer Ketten aus Bleiplatten, welche bekanntlich jetzt behufs Aufspeicherung von Elektrizität zu weittragender Bedeutung gelangt sind, und beschreibt besonders diejenige Methode, welche ihn zuletzt zu den besten Erfolgen geführt hat. Diese besteht darin, einen elektrischen Strom abwechselnd in entgegengesetzter Richtung durch das Element zu leiten.

Um eine Idee von der Wirksamkeit dieses Verfahrens zu geben, wird erwähnt, daſs eine sekundäre Kette, welche zum Teil bereits gebildet war und deren Bleiplatten 1,5 kg wogen, einen Strom gab, welcher etwa 7 g Kupfer im Voltameter niederschlug. Nachdem jetzt die Richtung des primären Stromes geändert und die Kette also von neuem geladen war, betrug das Gewicht des damit erzielten Kupferniederschlages 11 g, dann nach einer abermaligen Umkehrung des Stromes 18 g, also 12 g per 1 kg Blei, was mehr als 36000 Coulombs entspricht. Die Platten werden dadurch bis tief ins Innere hinein angegriffen und das Blei nimmt eine schwammige Gestalt an. Nach jedesmaliger Änderung der Stromesrichtung muſs man eine Ruhepause eintreten lassen. Beschleunigt wird die Wirkung, wenn man die Platten, bevor man sie der Einwirkung des Stromes aussetzt, 24—48 Stunden lang in Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, stehen läſst. In diesem Falle erhielt man durch eine Einwirkung des Stromes, welche etwa 8 Tage lang dauerte, während welcher Zeit man die Richtung des Stromes viermal änderte, eine Wirkung, die man ohne vorgängige Einwirkung von Salpetersäure erst nach mehreren Monaten erlangt. (C. r. **95**. 418—20. [28.*] Aug.)

4. Organische Chemie.

W. A. Tilden, Über *Kohlenwasserstoffe der Formel* $(C_5H_8)_n$. Unter diesen ist das *Isopren* am interessantesten. Der Siedepunkt desselben wird auf 37—38° angegeben. Der Vf. fand ihn um 3° niedriger. Er stellte eine Bromverbindung, $C_5H_8Br_4$, dar, welche ein gelbes, nicht unzersetzt flüchtiges Öl bildet, das bei —18° noch flüssig bleibt. Nach Bouchardat polymerisiert sich das Isopren bei 280° zu Diisopren, $C_{10}H_{16}$, welches bei 174—176° siedet und mit dem Terpilen identisch zu sein scheint, indem es dasselbe Dihydrochlorid, und durch Einwirkung verdünnter Säuren dasselbe Terpin giebt, wie jenes. Der Vf. hat diese Versuche wiederholt und bestätigt. Das Isopren besitzt aber zwei Eigenschaften, welche es von dem Terpen unterscheiden: Es verwandelt sich bei der Oxydation an der Luft in eine weiſse, auſserordentlich explosive Substanz und geht, wenn es mit gewissen chemischen Substanzen, z. B. mit starker Salzsäure (Bouchardat) oder Nitrosylchlorid (Vf.) in Berührung gebracht wird, in wahren Kautschuk über. Dieses Verhalten ist von praktischem Interesse, denn wenn es möglich sein sollte, das Isopren auf anderem Wege zu erhalten, so wäre die synthetische Darstellung des Kautschuks erreicht. Da das Isopren durch Hitze in Terpentinöl umgewandelt werden kann, so versuchte der Vf. umgekehrt aus dem Terpentinöle durch Depolymerisation Isopren zu erzeugen. Er leitete jenes durch eine rotglühende Röhre und erhielt ein Produkt, welches beim Fraktionieren eine kleine Menge einer Flüssigkeit gab, die in der That einige Eigenschaften des Isoprens besaſs. Sie siedete bei 37°, und die Dampfdichte wurde gleich 35 gefunden (ber. 34 für C_5H_8). Durch Einwirkung von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure erhielt man daraus eine Substanz, welche dem Kautschuk sehr ähnlich war. Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materiales verhinderte eine eingehende Vergleichung. Ein Liter Terpentinöl gab ungefähr 20 ccm der Fraktion 37—40°. Eine Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Terpentinöles durch Hitze hat bereits Schultz (**77**. 214.

484) ausgeführt und darin Benzol, Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen und Phenanthren, aber keinen Kohlenwasserstoff gefunden, dessen Siedepunkt unter dem des Benzols liegt.

Das *Valerylen* aus Amylendibromid (REBOUL) und das Piperylen durch Destillation von Trimethylpiperylammoniumhydroxyd, HOFMANN) sind beide mit dem Isopren isomer. Soweit als jetzt bekannt, unterscheidet sich das Piperylen von dem Valerylen insofern, daſs es krystallinische Tetrabromide giebt. Das Isopren wird, wie der Vf. gefunden hat, durch Digestion mit Quecksilberbromid und Wasser nicht angegriffen, während das Valerylen dadurch in ein Keton, $C_5H_{10}O$, umgewandelt wird (KUTSCHEROFF).

Dies sind nicht die einzigen Verbindungen von der Formel C_5H_8. Theoretisch sind acht derselben möglich, deren Formel eine offene Kette bilden. Es sind die folgenden:

Propylacetylen, $(C_3H_7)C{\equiv}CH$,
Isopropylacetylen, $(CH_3)_2CHC{\equiv}CH$,
Methyläthylacetylen, $CH_3C{\equiv}CC_2H_5$,
Äthylallylen, $C_2H_5HC{=}C{=}CH_2$,
α-Dimethylallylen, $CH_3HC{=}C{=}CHCH_3$,
β-Dimethylallylen, $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$,
α-Methylcrotonylen; $CH_3HC{=}CH{-}CH{=}CH_2$,
β-Methylcrotonylen, $CH_2{=}CCH_3{-}CH{=}CH_2$.

Die ersten dieser drei Verbindungen sind dargestellt. Sie unterscheiden sich bestimmt von dem Valerylen und dem Isopren, indem sie Metallderivate mit Kupfer- und Silberlösungen geben. Das Valerylen besitzt wegen seiner leichten Umwandlung in das Keton wahrscheinlich die Konstitution eines der obigen Dimethylallylene. Da das Isopren diese Umwandlung nicht erleidet, so ist der Vf. geneigt, es für β-Methylcrotonylen zu halten. (Chem. N. **46**. 120—21. 15. Sept.)

F. Krafft, Über *neunzehn höhere Normalparaffine* C_nH_{2n+2}, *und ein einfaches Volumgesetz für den tropfbar flüssigen Zustand.* I. und II. Mitt. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1687—1711 und 1711—27. 24. [11.] Juli. Basel.)

A. Destrem, Über die *Alkoholate und ihre Zersetzung durch die Wärme.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **27**. 5—73; C.-Bl. 1880. 392.)

Charles F. Mabery und **H. C. Weber,** Über *Chlortribrompropionsäure.* Aus der Chlorbromakrylsäure (**81**. 534) haben bereits MABERY und LLOYD durch Einwirkung von Brom die Chlortribrompropionsäure in Form eines nicht krystallisierbaren Öles erhalten. Indem die Vff. diese Darstellung wiederholten, doch mit der Abänderung, daſs sie unverdünntes Brom in geschlossenen Röhren zwei Stunden lang auf 100° erhitzten, erhielten sie ein krystallinisch erstarrendes Produkt, welches durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff eine Chlortribrompropionsäure gab. Sie stellten davon das Barium-, Calcium- und Kaliumsalz dar; die ersteren beiden sind wasserfrei, das letztere enthält 1 Mol. H_2O. Das Bariumsalz ist ziemlich beständig, zersetzt sich aber beim Erhitzen in seiner wässerigen Lösung. Um die Zersetzungsprodukte zu untersuchen, wurde die Säure mit einem Überschusse von Bariumhydrat destilliert. Das Destillat wurde in Bromwasser aufgefangen, das überschüssige Brom durch Eindampfen entfernt und die Lösung mit Äther extrahiert. Der ölige Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers erstarrte bei 0° und besaſs den charakteristischen Geruch der substituierten Äthane. Es ist demnach wahrscheinlich, daſs das flüchtige Zersetzungsprodukt Tribromäthylen war, allein es bildete sich in so geringer Menge, daſs eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Der Rückstand in der Retorte bestand aus einer reichlichen Menge von Chlorbarium, enthielt aber kein Brombarium. Demnach ist die Bildung von Tribromakrylsäure höchst wahrscheinlich. Diese konnte aber leider nicht nachgewiesen werden, da das Produkt verloren ging. Eine genaue Untersuchung behalten sich die Vff. vor.

Die Chlorbromakrylsäure bildet auch mit Bromwasserstoff ein Additionsprodukt. Wird sie in einer geschlossenen Röhre mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, so entsteht eine Säure, welche bei 80° schmilzt. Weitere Untersuchungen sollen feststellen, ob die Säure Chlordibrompropionsäure ist. (Amer. Chem. Journ. **4**. 104—6. Juni.)

J. M. Stillmann und **C. O'Neill,** Über das *Vorkommen einer neuen Fettsäure in der Frucht des kalifornischen Lorbeerbaumes.* Die Vff. extrahierten daraus eine Säure, welche nach der Analyse, sowie nach der Zusammensetzung des Silbersalzes die Formel $C_{11}H_{21}O_2$ hat. (Amer. Chem. Journ. **4**. 206—11. Juli.)

Otto Strecker, *Beiträge zur Kenntnis der isomeren Säuren, Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1639—42. 24. [7.] Juli. Bonn.)

A. Steiner, *Die Zersetzungsprodukte dds Nitroacetessigäthers.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1604—5. 24. [3.] Juli.)

B. Tollens, Über *Formaldehyd oder Oxymethylen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1629—34. 24. [19.] Juli.)

A. Steiner, *Wirkung des Chlors auf Amide.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1606—9. 24. Juli. [20. Juni.] Leutschain.)

F. Krafft und **B. Stauffer,** Über die *Nitrile* $C_nH_{2n+1}.CN$ *der höheren Fettsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1728—31. 24. [11.] Juli. Basel.)

A. Steiner, *Quantitative Umsetzung der Persulfocyansäure mit Cyankalium.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1603—4. 24. [3.] Juli.)

Jra Remsen und **W. A. Noyes,** Über die *Beschützung der Gruppe, welche zwei Kohlenstoffatome enthält.* Daſs negative Atome oder Atomgruppen, wenn sie sich zum Methyl in der Orthostellung befinden, das letztere vor dem oxydierenden Einfluſs einer Chromsäuremischung beschützen, kann wohl als erwiesen angesehen werden. Es fragt sich nun: 1. Kann eine solche Gruppe ebenso gut Äthyl, Propyl und andere noch höher zusammengesetzte Reste schützen? 2. Wie weit dehnt sich diese schützende Wirkung aus? oder mit anderen Worten: Wenn gröſsere Reste als Methyl geschützt werden, welches ist dann der gröſste? Nur wenige Beobachtungen liegen zur Zeit vor, um diese Frage zu beantworten. v. Gerichten (Ber. Chem. Ges. **11.** 365. 1719) erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thymol ein Chlorcymol, in welchem das Chloratom in bezug auf die Propylgruppe in der Orthostellung enthalten sein muſs. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man aus diesem Chlorcymol eine Säure von der empirischen Formel der Chlorpropylbenzoësäure. Die Bildung derselben kann durch die Annahme erklärt werden, daſs das Chlor die ganze Propylgruppe schützt, und daſs das p-Methyl in Carboxyl umgewandelt wird. Später hat v. Gerichten allerdings gezeigt, daſs die Säure nicht Chlorpropylbenzoësäure ist, sondern daſs das Carboxyl in dem Propyl steht. Hiernach wäre sie $C_6H_3(CH_3)^1Cl^3(C_2H_4CO_2H)^4$ und nicht $C_6H_3(CO_2H)^1Cl^2(C_3H_7)^4$. Doch hat Remsen dieser Ansicht widersprochen. Ein anderweit vorliegender Fall ist folgender. Aschenbrandt (Ber. Chem. Ges. **12.** 1304) hat gezeigt, daſs wenn p-Diäthylbenzol mit Salpetersäure behandelt wird, eine Nitrogruppe in die Verbindung eintritt und eine Äthylgruppe in Carboxyl umgewandelt wird. Es läſst sich nach der Beschreibung der Versuche nicht bestimmt sagen 1. ob zuerst die Nitrogruppe in den Kohlenwasserstoff eintritt und das Nitroprodukt dann oxydiert wird; 2. ob die Oxydation zuerst stattfindet und dann die Nitrogruppe in die Säure eintritt, und 3. welches die Struktur der Nitroäthylbenzoësäure ist. Es ist wahrscheinlich, daſs die Nitrogruppe zuerst eintritt und dann die Oxydation erfolgt. Aber die Bildung der Nitroäthylbenzoësäure unter den beschriebenen Umständen würde nicht beweisen, daſs die Nitrogruppe das Äthyl schützt, weil es als Regel gilt, daſs die Salpetersäure in einem aromatischen Kohlenwasserstoff nur eine Alkylgruppe oxydiert, mag eine negative Gruppe zugegen sein oder nicht. Dieselbe Erwägung greift auch für die Versuche von v. Gerichten Platz, denn welches auch die Natur seiner Säure sein mag, so ist sie durch Salpetersäure erhalten worden. Demnach ist es von Wichtigkeit, festzustellen, wie Chromsäure auf Verbindungen einwirkt, in welchen negative Gruppen in bezug auf Alkylreste höherer Ordnung in der Orthostellung sich befinden.

Es ist nicht leicht, Substitutionsprodukte zu finden, welche die zur Entscheidung der obigen Frage geeigneten Bedingungen darbieten. Als sehr wahrscheinlich kann es gelten, daſs, wenn negative Gruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe eintreten, in welchen zwei Alkylreste von verschiedener Zusammensetzung enthalten sind, die Substitution in der Orthostellung bezüglich desjenigen Restes erfolgt, welcher die geringere Zahl von Kohlenstoffatomen enthält. Wenn also Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ mit Brom, Chlor, Salpetersäure oder Schwefelsäure behandelt wird, so enthält das Produkt in jedem Falle das substituierende Atom in der Orthostellung zum Methyl. Paternò (Gaz. chim. ital. **4.** 115) Spica (Ber. Chem. Ges. **14.** 652) und Claus (ebendas. **13.** 901 u. 2044; **14.** 2139) haben in der That gezeigt, daſs, wenn Schwefelsäure auf Cymol einwirkt, die zweite mögliche Sulfonsäure $C_6H_3(CH_3)^1(SO_2OH)^3(C_3H_7)^4$, in welcher die Sulfogruppe in der Orthostellung zum Propyl sich befindet, entsteht, aber unter gewöhnlichen Umständen nur in sehr geringer Menge. Die Versuche von Morse und Remsen (Amer. Chem. Journ. **1.** 138) haben ebenfalls ergeben, daſs, wenn p-Äthyltoluol mit Brom behandelt wird, dasjenige Produkt entsteht, in welchem das Brom zum Methyl die Orthostellung einnimmt.

Um demnach eine Substanz zu erhalten, welche eine substituierende Gruppe in der Orthostellung zu einem höheren Alkylrest enthielt, gingen die Vff. von dem p-Diäthylbenzol aus; dieses wurde in die Sulfosäure und diese wiederum in das entsprechende Amid umgewandelt, welches dann der Oxydation unterworfen wurde.

Bei der Darstellung des Diäthylbenzols folgten die Vff. den Angaben von ASCHENBRANDT (Ber. Chem. Ges. **12**. 1303). Trotz Anwendung äufserster Vorsichtsmafsregeln war die Ausbeute doch gering. Die besten Resultate wurden bei einem Versuche erhalten, bei welchem man 50 g Dibrombenzol mit $^1/_4$ mehr, als der theoretischen Menge Äthylbromid oder Jodid mischte und durch Eis kühlte. Das erhaltene Produkt siedete bei 183° (unkorr.), während ASCHENBRANDT 181—182° und FITTIG 178—179° angiebt. Von diesem Kohlenwasserstoff wurden nun 75—100 g mit rauchender Schwefelsäure behandelt und nach Vollendung der Reaktion das Produkt mit Bariumcarbonat neutralisiert. Das Bariumsalz der Diäthylbenzolsulfonsäure wandelte man in das Kaliumsalz um und dieses in bekannter Weise in das Amid $C_6H_3(C_2H_5)^1(SO_2NH_2)^2(C_2H_5)^4$. Um letzteres zu oxydieren, wurden 5 g desselben mit 24 g Kaliumdichromat und 36 g konzentrierter Schwefelsäure, welche mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt war, gemischt und das Ganze über freiem Feuer etwa eine Stunde lang erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich eine gut krystallisierte Substanz ab. Das Ganze wurde mit Wasser verdünnt und filtriert. Die auf dem Filter bleibende Säure wurde gut ausgewaschen und mit verdünnter Natriumcarbonatlösung behandelt, um sie von unverändertem Amid zu trennen. Die Lösung wurde gekocht und auf ein geringes Volum eingedampft, wobei das Amid auskrystallisierte. Nach dem Abfiltrieren desselben fällte man aus dem Filtrat die Säure durch Salzsäure. Durch Wiederauflösen in Wasser, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Abkühlen erhielt man die reine Säure in schönen langen, farblosen Krystallnadeln, welche indes immer noch nicht absolut rein sind, da das Amid in alkalischer Lösung weit weniger löslich ist, als in saurer.

Zuletzt verwandelte man die Säure in das Bariumsalz und schied sie nach dem Umkrystallisieren desselben daraus wieder ab; sie schmilzt dann bei 261—262°. Die so erhaltene Säure wurde analysiert und ergab 6,48 N und 14,14 S. Es sind nun vier Oxydationsprodukte möglich, nämlich:

$$(1)\ C_6H_3\begin{cases}COOH\\SO_2NH_2\\COOH\end{cases};\quad (2)\ C_6H_3\begin{cases}CH_2COOH\\SO_2NH_2\\COOH\end{cases};\quad (3)\ C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_2NH_2\\COOH\end{cases};\quad (4)\ C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\SO_2NH_2\\COOH\end{cases}.$$

Die Formel (1) verlangt 5,71 N und 13,06 S; die Formel (2) noch weniger, so dafs diese beiden aufser betracht bleiben. Von den beiden anderen Formeln verlangt (3) 6,51 p. c. N und 14,88 p. c. S. Wenn man die Schwierigkeiten erwägt, welche einer genauen Stickstoff- und Schwefelbestimmung in Substanzen dieser Art entgegenstehen, so können die erhaltenen analytischen Resultate kaum als ein positiver Beweis für die Formel (3) angesehen werden, obgleich sie noch weniger mit der Formel (4) übereinstimmen. Es wurde nun das Bariumsalz dargestellt und analysiert. Zwei Bestimmungen des Krystallwassergehaltes gaben keine übereinstimmenden Zahlen (gef. 19,56 und 18,63; ber. 19,54). Eine andere Probe des Salzes wurde 24 Stunden lang getrocknet und dann das Barium darin bestimmt. Man fand 23,00 und 23,03 Ba, während die Formel:

$$[C_6H_3(C_2H_5)(SO_2NH_2)(CO_2)]_2$$

23,10 verlangt. Hiernach darf wohl als sicher angenommen werden, dafs das Salz der *Sulfaminäthylbenzoësäure*, $C_6H_3(C_2H_5)(SO_2NH_2)(COOH)$, und nicht der Sulfamintoluolsäure, $C_6H_3(CH_3)(SO_2NH_2)(COOH)$, angehört; denn das wasserfreie Bariumsalz der letzteren verlangt 24,25 p. c. Ba.

Die Gegenwart der Sulfamingruppe schützt also die eine Äthylgruppe vor Oxydation durch Chromsäure.

Die Versuche zeigen aber nicht, ob diese beiden Gruppen zueinander in der Orthostellung sind oder nicht. Der Analogie nach müfste dieses allerdings der Fall sein, allein es ist doch wünschenswert, einen thatsächlichen Beweis dafür zu haben.

Das Sulfamin steht entweder in der Ortho- oder Metastellung zu dem Carboxyl. Wenn es in der Orthostellung wäre, so müfste die durch Oxydation erhaltene Substanz zu der Klasse der sogen. Sulfinide gehören und die Formel $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\SO_2\\CO\end{cases}\!\!\left.\vphantom{\begin{matrix}a\\b\\c\end{matrix}}\right\}NH$ haben. Diese Behauptung gründet sich auf die Thatsache, dafs in jedem bekannten Fall, in welchem die Sulfamin- und die Carboxylgruppe in der Orthostellung zueinander sind, das entsprechende Sulfinid gebildet wird. Die oben gegebene Analyse der freien Säure, obgleich sie vielleicht nicht entscheidend ist, zeigt doch soviel, dafs der Körper eine Säure und nicht das Sulfinid ist; letzteres verlangt 6,64 N und 15,17 S, während 6,48 N und 14,14 S gefunden wurden. Hiernach ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs sich die Sulfamin-

gruppe zur Äthylgruppe in der Orthostellung befindet, obgleich die Frage in gewissem Grade noch als eine offene betrachtet werden mufs.

Oxydation der Sulfaminäthylbenzoësäure durch Kaliumpermanganat. Durch frühere Versuche (REMSEN und HALL, Amer. Chem. Journ. **2.** 58) ist gezeigt, dafs, wenn Sulfaminparatoluolsäure mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung oxydiert wird, Terephtalylsulfinid oder vielmehr dessen Kaliumsalz:

$$C_6H_3(CO_2K)CO.NH.SO_2 + H_2O$$

gebildet wird. Dasselbe Produkt entsteht aus dem oben beschriebenen Sulfamin. 1 g der Säure wurde in einem geringen Überschusse von Kaliumhydroxyd gelöst und dazu 6 g Kaliumpermanganat und 100 ccm Wasser gesetzt. Die Mischung wurde dann 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, wonach das Permanganat vollkommen entfärbt war. Nach dem Abfiltrieren des Manganoxydes dampfte man das Filtrat auf 75 ccm ein und säuerte mit Salzsäure an. Nach einiger Zeit fiel ein weifser krystallinischer Niederschlag aus, dessen Analyse nach gehöriger Reinigung Zahlen ergab, welche mit der Formel des Monokaliumsulfoterephtalates:

$$C_6H_3(CO_2H)SO_3K(CO_2H) + H_2O$$

übereinstimmten. (Amer. Chem. Journ. **4.** 197—205. Juli. [Juni.])

E. Gossin, Über die *Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chlorammonium.* Hierdurch erhielt der Vf. tertiäres Butylbenzol. Die Ausbeute war ziemlich gut: 50 g Chlorid gaben 40 g eines bei 166—168° siedenden Produktes von der Zusammensetzung des Butylbenzols. Dies wurde durch Chromsäure und Essigsäure in Benzoësäure und andere Produkte umgewandelt. (Bull. Par. **38.** 99. 5. Aug. [28. Juli.] Paris, Soc. Chim.)

Ad. Claus, Über die *Konstitution des Benzols und des Naphtalins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1405—11. 26. [10.] Juni. Freiburg.)

R. B. Warder, Über *Wroblewsky's Bemerkung zur Benzolformel.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1411. 26. Juni. [27. Mai.] North Bend, Ohio.)

C. Graebe und **W. Mann,** *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1683—84. 24. [11.] Juli. Genf.)

J. V. Janovsky, Über *Sulfosäuren des Azobenzols.* Nachdem Vf. (**81.** 329) die Darstellung der Azobenzolmonosulfosäure und der Disulfosäuren beschrieben hat, teilt er in der vorliegenden Arbeit die Versuche mit, welche er angestellt hat, um die Konstitution, resp. die Stellungsfrage dieser Säuren festzustellen. (Monatsh. f. Chem. **3.** 237—48.)

J. V. Janovsky, Über die *Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure.* Im Anschlusse an seine vorige Arbeit (s. o.) hat der Vf. in Gemeinschaft mit **C. Hornoch** Versuche ausgeführt, um die Grenzen der Nitrierung der Azobenzolparasulfosäure festzustellen. Er liefs Salpetersäure von verschiedener Konzentration und bei verschiedener Temperatur darauf einwirken. Die Untersuchungen führten zu dem Resultate, dafs zwei Mononitrosäuren und je eine Dinitro- und Trinitrosäure erhalten werden können. (Monatsh. für Chem. **3.** 504—9.)

C. Friedel, Über die *Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Toluol und Benzylchlorid.* Die Resultate sind verschieden, je nachdem man das Chloraluminium mit dem Toluol mischt und das Benzylchlorid allmählich zusetzt, oder umgekehrt, erst das Toluol und das Benzylchlorid mischt und dann das Aluminiumchlorid in kleinen Mengen hinzufügt. Im zweiten Falle erhält man Benzyltoluol, im ersten eine reichliche Menge eines festen, dem Anthracen ähnlichen Kohlenwasserstoffes, der jedoch bei höherer Temperatur schmilzt. (Bull. Par. **37.** 530. 20. Juni. [26.* Mai.] Paris, Soc. Chim.)

Br. Radziszewski und **P. Wispek,** Über *einige Derivate der drei isomeren Xylole.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1743—48. 24. [15.] Juli. Lemberg.)

G. Benz, Über *Amidoäthylbenzol und Äthyl-o-Amidotoluol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1646—52. 24. [10.] Juli. Zürich.)

Arthur Calm, Über ein *Amidoamylbenzol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1642—46. 24. [10.] Juli. Zürich.)

Lothar Meyer und **Albert Hölzer,** Über eine *Verbindung des Schwefligsäureanhydrids mit Phenol.* Eine solche entsteht schon durch Einleiten von SO_2 in trockenes Phenol. Sie bildet rechteckige Tafeln, welche zwischen 25° und 30° schmelzen und wieder entstehen, wenn die schweflige Säure nicht entweichen kann. An der Luft und im Vakuum aber verlieren sie letztere rasch und zerfliefsen unter Hinterlassung von Phenol. Mehrere Analysen gaben nicht genau übereinstimmende Zahlen. Es lassen sich die Formeln $SO_2 + 4C_6H_6O$ und $SO_2 + 5C_6H_6O$ ableiten. (Journ. prakt. Chem. [2.] **25.** 462 bis 464. Ende Juni. [März.] Tübingen.)

Arthur Klepl, Über eine *lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure.* Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure, auch ein Gemenge beider, wird, im hermetisch verschlossenen Rohre

auf 250—260° zwei Stunden lang erhitzt, glatt in Phenol und Kohlensäure zersetzt. Während des Abkühlens erstarrt der Röhreninhalt zu Krystallen, welche den Kochsalzpyramiden mit treppenförmigen Wänden gleichen. Beim Öffnen des zuvor in Kältemischung abgekühlten Rohres entweicht viel Kohlensäure, und die Krystalle werden weiſs, undurchsichtig. Durch gelindes Erhitzen, sowie nach dem Übergieſsen mit Wasser oder Alkohol, Äther, Chloroform sieht man reichlich Kohlensäure daraus entweichen, und Phenol wird frei oder geht in Lösung. Jene Krystalle schmelzen bei 37°. Läſst man die Zersetzung derselben in dem Einschmelzrohre nach Öffnen der Spitze bei gewöhnlicher Temperatur der Luft langsam vor sich gehen, so bleibt die Krystallform derselben erhalten; nur teilweise und langsam erfolgt Schmelzung. Nach Abkühlen der geschmolzenen Substanz krystallisiert dieselbe in den Formen der Carbolsäure.

Das krystallisierte Produkt der auf 260° erhitzten Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure darf demnach als eine lose, sogen. molekulare Verbindung von Kohlensäure und Phenol angesehen werden. Es ist bemerkenswert, daſs die Oxybenzoësäure unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt; erst bei 300° bräunt sie sich. (Journ. prakt. Chem. [2.] **25**. 464. Ende Juni. Leipzig, Kolbe's Labor.)

Kolbe bemerkt in einer *berichtigenden Erklärung* hierzu, daſs dieselben Krystalle schon vor 14 Jahren von L. Barth (Wien. Sitzungsber. **58**. 2. Abt. 16) beobachtet und beschrieben worden sind, welcher sie durch Kompression von Phenol und Kohlensäure in einem Natterer'schen Apparate erhalten hat. Diese Beobachtung ist Klepl bei der Veröffentlichung seiner Arbeit unbekannt gewesen. (Journ. prakt. Chem. **25**. 144. 22. Juli.)

Hartmann und **Hauers**, Über das *Kreosot aus Buchenholzteer.* Das reine Kreosot aus Buchenholzteer, welches aus Guajakol und Kreosol entsteht, ist eine neutrale, klare, schwach gelbliche, nie rötliche oder bräunliche, sich beim längeren Aufbewahren oder im Sonnenlichte nicht stärker als Rheinweinfarbe färbende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von rauchartigem, aber nicht kratzendem Geruche. Das spez. Gewicht ist 1,07 bei 15,6°, Siedepunkt 205 bis 225°. Es löst sich in 200 Tln. Wasser. Wird 1 ccm Kreosot mit 5 ccm Wasser geschüttelt, so soll es demselben weder eine sauere, noch alkalische Reaktion erteilen. 2 ccm Kreosot, mit 8 ccm Wasser und 2 ccm Natronlauge von 1,33 spez. Gewicht geschüttelt, soll eine hellgelbe, durchaus klare Lösung geben. Sie darf nicht opalisieren, geschweige denn Öltropfen abscheiden. 2 ccm Kreosot, in einem trockenen Probierröhrchen mit 4 ccm Petroleumbenzin durchgeschüttelt, soll bei Zimmerwärme eine klare Lösung geben. Findet eine Lösung nicht statt, so deutet dies auf einen gröſseren Gehalt an Phenylalkohol, resp. Kresylalkohol. Fügt man bei stattgefundener Lösung einige Tropfen Wasser zu und schüttelt kräftig durch, so darf bei einer Temperatur bis +20° herab ebenfalls keine Ausscheidung stattfinden, welche sich als Ölschicht zwischen Benzin und Wasser zu erkennen giebt. Eine solche Ausscheidung verrät ebenfalls einen, wenn auch geringeren Gehalt an Phenylalkohol, resp. Kresylalkohol. Wird die genannte Lösung mit etwa 4 ccm einer kalt gesättigten Ätzbarytlösung durchgeschüttelt, so darf weder die Benzinlösung eine blaue oder schmutzige, noch die wässerige Lösung eine rote Farbe annehmen. Ein Kreosot, das diese Reaktionen aufweist, welche Nebenbestandteile des Holzteeröles verraten, ist ebenso zu verwerfen, wie solches, welches die übrigen angegebenen Bedingungen der Reinheit nicht erfüllt. Werden 2 ccm Kreosot mit 2 ccm Collodium gemischt, so darf keine Gallertbildung eintreten. Ferner soll aus einer Mischung von 9 ccm Glycerin von 1,23 spez. Gewicht 3 ccm Wasser und 4 ccm Kreosot nach längerem Stehen das Kreosot vollständig wieder ausgeschieden werden. (Pol. Journ. **245**. 91—92. 12. Juli.)

P. Weselsky und **R. Benedikt**, Über *einige Nitroprodukte aus der Reihe des Brenzcatechins.* Nitrobrenzcatechin, Nitroeugenol, Amidochlorhydroeugenol, Nitroacetyleugenol, Nitrovanillinsäure. (Monatsh. f. Chem. **3**. 386—93.)

Stanislaus Schubert, Über *Diisobutylhydrochinon und einige Derivate desselben.* Das Diisobutylhydrochinon wird nach der von J. Habermann angegebenen Darstellungsmethode der Methyläther des Hydrochinons in leichter und einfacher Weise erhalten, wenn man reines Hydrochinon in dem richtigen Verhältnisse von einem Molekül isobutylschwefelsaurem Kali und zwei Molekülen Ätzkali innig mischt und das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren im Luftbade auf ungefähr 150° C. vier bis fünf Stunden lang erhitzt. Hierbei ist es nicht unvorteilhaft, vom Ätzkali einen kleinen Überschuſs zu nehmen, da die Ausbeute an Diisobutylhydrochinon eine bedeutend gröſsere wird. Nach dem Erkalten des erhitzten Gemenges wird der Röhreninhalt in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure geschüttet, mit Wasser stark verdünnt und destilliert. Der Äther geht hierbei mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich gleich im Beginne der Destillation in Form eines weiſsen, blätterig krystallinischen Körpers in der Vorlage, besonders aber in der Kühlröhre so reichlich aus, daſs er diese bisweilen verstopft. Man destilliert unter

mehrmaliger Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange, als sich noch in der Vorlage oder im Kühlrohr etwas ausscheidet, wobei die letzten, nur spärlich übergehenden Partien von einem anhaftenden öligen Körper stark gelb oder braun gefärbt erscheinen, durch Abpressen zwischen Filterpapier jedoch rein weiſs erhalten werden können. Aus dem in der Vorlage befindlichen Wasser, welches geringe Mengen von Diisobutylhydrochinon in fein verteiltem Zustande suspendiert enthält und daher milchig trübe erscheint, kann der Körper durch Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen werden. In dem Destillierkolben befindet sich neben Schwefelsäure, schwefelsaures Kali und eine braune trübe Flüssigkeit, welche den Monoäther enthält. Um diesen zu gewinnen, wurde der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Verjagen des Äthers fraktioniert destilliert. Das erhaltene sublimierbare Produkt erwies sich jedoch als ein Gemenge von unverändertem Hydrochinon und Monoisobutylhydrochinon.

Diisobutylhydrochinon stellt im völlig reinen Zustande einen farblosen, blätterig krystallinischen, fettglänzenden Körper vor, welcher auf Wasser schwimmt und einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch zeigt. Die Verbindung löst sich in merklicher Menge weder im kalten, noch im heiſsen Wasser, leichter in Benzol und Petroleumäther, sehr leicht und schnell in heiſsem Eisessig, in Alkohol und Äther. Aus der alkoholischen und der Essiglösung wird der Körper durch Wasser milchig gefällt und kann aus denselben auch krystallisiert in Form kleiner glänzender Schüppchen erhalten werden. Das Diisobutylhydrochinon schmilzt leicht, siedet ohne Zersetzung bei ungefähr 262° C. und läſst sich, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen destillieren. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_4(OC_4H_9)_2$. Von diesem Körper stellte der Vf. das Dichlordiisobutylhydrochinon, das Dibromdiisobutylhydrochinon und das Tetranitrodiisobutylhydrochinon dar, während ein anderes krystallinisches Nitroprodukt bei der Analyse einen Stickstoffgehalt ergab, nach welchem es nicht als unwahrscheinlich erschien, daſs ein Gemenge des Di- und Trinitroderivates vorlag. (Monatsh. f. Chem. **3**. 680—87. 1. Sept. [20. Juli.] Brünn.)

L. Barth und **J. Schreder,** Über die *Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf Orcin und Gallussäure.* Der Vorgang beim Schmelzen des Orcins mit Ätznatron ist nach des Vf's. Versuchen jedenfalls folgender: Zuerst wird die Methylgruppe des Orcins oxydiert und dann abgespalten, und so entsteht vornehmlich *Resorcin,* das dann bei weiterer Oxydation *Phloroglucin* liefert. Als intermediäres Zwischenprodukt entsteht ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_4$, welcher wahrscheinlich *symmetrisches Tetraoxydiphenylmethan,* $CH_2=(C_6H_3[OH]_2)_2$, ist, während durch einen sekundären Umlagerungsprozeſs geringe Mengen von Brenzcatechin entstehen, ganz so wie bei der Entstehung desselben in der Resorcinnatronschmelze (**79**. 262).

Beim Schmelzen der Gallussäure mit Ätznatron bleibt, wie Vf. schon früher (1879) mitgeteilt hat, ein Teil der Gallussäure unverändert, während der gröſsere Teil verbrennt; daneben entstehen Pyrogallussäure und Hexaoxydiphenyl. Versuche, die letztere Verbindung in gröſseren Mengen auf diese Weise zu erhalten, waren ohne Erfolg, trotz mannigfacher Änderung in der Dauer der Schmelze, der Temperatur und der Menge des Ätznatrons. Man erhielt etwa nur 3—4 p. c. Pyrogallussäure und eine ganz kleine, nicht rein isolierbare Menge von Hexaoxydiphenyl.

Im Anschlusse hieran bemerken die Vff., daſs sie auch Versuche über die Einwirkung von schmelzendem Natron auf Brenzcatechin und Hydrochinon ausgeführt haben. Beide werden nur wenig angegriffen; das Brenzcatechin ist sehr beständig und verbrennt in hoher Temperatur teilweise, das letzte wird ebenfalls angegriffen, verschwindet aber schlieſslich fast vollständig und man erhält unter anderen Produkten einen farblosen, krystallinischen, sehr schwer löslichen, beim Liegen rasch blau, endlich schwarz werdenden Körper (wahrscheinlich ein Kondentationsprodukt), und eine zweite, durch Bleizucker fällbare, äuſserst luftempfindliche, schwierig (vielleicht überhaupt nicht) krystallisierende Substanz, deren Reindarstellung bis jetzt noch nicht gelang. (Monatsh. f. Chem. **3**. 645 bis 650. 1. Sept. [20. Juli.] Wien.)

Edmund Knecht, Über *Mesorcin.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1375—78. 26. [9.] Juni. Zürich.)

C. Etti, *Verbindungen des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin.* Die intensive Rotfärbung des Fichtenholzes durch Phloroglucin unter Mitwirkung von konzentrierter Salzsäure wurde zuerst von Wiesner beobachtet. Diese Erscheinung findet nach Singer (S. 595) darin ihre Erklärung, daſs Vanillin ein ständiger Bestandteil des Holzes ist und mit Phloroglucin unter Mitwirkung von wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, besonders aber Salzsäure, eine feurig rotgefärbte Verbindung bildet. Der Vf. stellte sich nun die Aufgabe, die Verbindungen des Aldehyds Vanillin sowohl mit Phloroglucin, wie auch mit Pyrogallol darzustellen, um ihre Eigenschaften näher kennen zu lernen. Dabei zeigte es sich bald, daſs 1 Molekül Vanillin je 2 Moleküle der genannten Phenole zu binden

vermag. Die hierdurch entstandenen Produkte sind aber sehr unbeständig, indem sie unter Wasserverlust in anhydridartige Körper übergehen. Die Verbindung des Vanillins mit Pyrogallol, das *Pyrogallovanilleïn*, entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Vanillin}}{C_8H_8O_3} + \underset{\text{Pyrogallol}}{2C_6H_6O_3} - H_2O = \underset{\text{Pyrogallovanilleïn.}}{C_{20}H_{18}O_8}$$

In reinem Zustande bildet die Verbindung farblose Krystalle, welche aber durch Spuren von Salzsäure blau gefärbt werden. Die farblosen Krystalle verlieren im Exsiccator über Schwefelsäure Wasser und gehen in die anhydridartige Verbindung $C_{40}H_{34}O_{15}$ über. Mit dem Phloroglucin geht Vanillin eine Verbindung ein, welche Vf. *Phloroglucinvanilleïn*, $C_{20}H_{18}O_8$, nennt; sie bildet gelblichweifse Kryställchen, welche mit Spuren von Salzsäure eine intensiv rote Färbung annehmen und über Schwefelsäure im Exsiccator in die anhydridartige Verbindung $C_{40}H_{34}O_{15}$ übergehen.

Schliefslich bemerkt Vf., dafs auch beim Zusammenreiben von Resorcin mit Vanillin und Salzsäure eine prächtig blauviolette Färbung auftritt. (Monatsh. f. Chem. **3.** 637 bis 644. 1. Sept. [20. Juli.] Wien, BARTH'S Labor.)

Max Wittenberg, Über *Resocyanin und die Einwirkung von Acetessigäther auf die Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel.* Der Vf. bemerkt zuerst ergänzend zu seiner früheren Mitteilung (**81.** 629) über das Resorcin, dafs Kali daraus Resorcin abspaltet. Die Beobachtung von W. SCHMID (S. 299), dafs sich Resorcin auch durch Erhitzen von Acetessigäther und Resorcin mit Chlorzink bildet, wurde Veranlassung, diese elegante und ergiebige Reaktion auf andere Phenole auszudehnen. Aus Pyrogallol wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_6 + 1^1/_2 H_2O$ erhalten, welchen der Vf. Allylendigalleïn nennt; dieser giebt mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat. Die Versuche mit Orcin ergaben ein Produkt, aus dessen Analyse sich die beiden Formeln $C_{17}H_{16}O_5$ und $C_{31}H_{30}O_9$ berechnen lassen. Zur Entscheidung zwischen beiden wurde ein Acetyl- und ein Bromsubstitutionsprodukt dargestellt, jedoch ohne sicheres Resultat. Der Vf. knüpft hieran Erwägungen über die Entstehungsweise und die Konstitution dieser Verbindungen, worauf hierdurch verwiesen sein mag.

Aus α-Naphtol und Acetessigäther wurde ebenfalls eine krystallinische Verbindung erhalten, die aber dem Resocyanin oder Allylendigalleïn nicht analog ist. Ferner werden Versuche mitgeteilt über die *Einwirkung von Aceton auf Phenole.* Aus Pyrogallol und Acetol unter Zusatz von einigen Tropfen Phosphoroxychlorid wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$ erhalten, welchen Vf. Gallacetonin nennt und für die Entstehung dessen die Gleichung:

$$C_6H_3(OH)_3 + CO(CH_3)_2 = C_9H_{10}O_3 + H_2O$$

aufstellt. Das Gallacetonin giebt mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat, $C_9H_9(C_2H_3O)O_3$. (Journ. prakt. Chem. **26.** 66—78. 12. August. [Juni.] Bern.)

Faustin Rasinski, Über die *Kondensationsprodukte aus Phenolen und Essigsäure und über eine einfache Darstellungsmethode der Säureäther der Phenole.* Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der von M. NENCKI und N. SIEBER über die Verbindungen der Fettsäuren mit Phenolen publizierten Untersuchungen (**81.** 424 und **82.** 486). Die Vff. beschreiben darin das Phenaceteïn, das Orcaceteïn und Orcacetophenon; ferner den Phenolbenzoësäureäther, den Resorcindibenzoësäureäther und den Orcinbenzoësäureäther. (Journ. prakt. Chem. **26.** 53—66. 12. Aug. [Mai.] Bern, NENCKI'S Labor.)

Charles F. Mabery und **Franklin C. Robinson,** Über das *o-Jodbenzylbromid und dessen Derivate.* Dieses entsteht, wenn Brom auf o-Jodtoluol bei Siedehitze einwirkt. Es ist leicht löslich in Äther, heifsem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, nahezu, wenn nicht ganz unlöslich in Wasser und wenig löslich in kaltem Ligroin. Aus einer kalt gesättigten Ligroinlösung krystallisiert es bei langsamem Verdunsten in Prismen von 2—3 cm Länge; es schmilzt bei 52—53° und wird durch verdünnte Salpetersäure in eine zwischen 150 und 155° schmelzende Säure (wahrscheinlich o-Jodbenzoësäure) umgewandelt. Durch Einwirkung von Cyankalium wurde das Nitril, und daraus durch Erhitzen mit Salzsäure die *o-Jodalphatoluylsäure* dargestellt, welche in feinen Nadeln krystallisiert, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist und bei etwa 95—96° schmilzt. Die Vff. haben das o-Jodbenzylbromid auch der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unterworfen, da sie aber nur eine geringe Quantität der Substanz zur Verfügung hatten, so gelang es ihnen, bis jetzt nur das primäre Amin zu isolieren. Dieses bildet eine ölige Flüssigkeit,

welche Kohlensäure aus der Luft anzieht. Durch Auflösen in Alkohol, Hinzufügen von Salzsäure und Platinchlorid wurde ein Platindoppelchlorid, $(C_7H_6JNH_3)_2PtCl_6$, erhalten. (Amer. Chem. Journ. **4.** 101—3. Juni.)

Kleine Mitteilungen.

Zinkproduktion der rheinischen und belgischen Hütten. Im Jahre 1881 erreichte die Zinkproduktion dieser Hütten die hohe Ziffer von 1 263 310 metr. Ctr. Hiervon entfallen auf die Hütten:

der Stolberger Gesellschaft	126 010 metr. Ctr.
der Rheinisch-Nassau'schen Gesellschaft . . .	57 600 „
des Märkisch-Westfälischen Aktienvereins . .	63 000 „
der Gesellschaft Berzelius	48 610 „
von Bleiberg	29 980 „
der Nouvelle Montagne	54 000 „
der Vieille Montagne	496 000 „
der Société Asturienne	153 580 „
De la Mine, Oeschger & Mesdach, Dumont, Corfalie zusammen	234 530 „
Im ganzen	1 263 310 metr. Ctr.

Nach VAN SCHERPENZEEL'S Jahresbericht gelangten bei den elf Lütticher Zinkhütten 698 000 metr. Ctr., das ist ungefähr 100 000 metr. Ctr. mehr Zink zur Erzeugung als im Vorjahre. Dieselben verwendeten 19 200 t belgische und 145 900 t fremde Zinkerze, von welchen 40 000 t aus Griechenland, 39 000 t aus Italien (Sardinien), 35 000 t aus Spanien, 13 000 t aus Schweden, 13 000 t aus Deutschland und 3800 t aus Frankreich (ferner etwas amerikanischer Franklinit) eingeführt worden sind. Der Kohlenverbrauch der Hütten betrug 375 000 t. (Österr. Zeitschrift **30.** 416.)

Über den Einfluſs von Schwefel und Kupfer auf den Stahl beim Verarbeiten desselben in der Wärme, von WASUM. Angestellten Versuchen zufolge ist Kupfer in bezug auf Rotbruchbildung nicht so schlecht, als sein Ruf, da selbst 0,862 p. c. desselben im Stahl noch keine Spur von Rotbruch bewirkte bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,233 C, 0,091 Si, 0,050 P, 0,709 Mn, 0,060 S. Auch scheint Kupfer mit Schwefel zusammen keinen Rotbruch zu erzeugen, wenn der Gehalt an letzterem nicht schon für sich Rotbruch hervorbringt. Für Schwefel können 0,15—0,16 p. c. als Grenze betrachtet werden, wo man Rotbruch zu fürchten hat, während 0,1 p. c. als unschädlich anzusehen ist. Ein manganärmerer weicher ist am empfindlichsten. (Stahl und Eisen 1882. Nr. 5; B.-H.-Ztg. **41.** 320.)

Verfahren zur Prüfung von Silbernitrat. Kieselfluorwasserstoffsäure wird als Prüfungsmittel für die Reinheit des Silbernitrates empfohlen. Das Silbersalz wird zuerst in der klein möglichsten Quantität von Wasser aufgelöst, filtriert und Kieselfluorwasserstoffsäure tropfenweise zugesetzt. Wenn Trübung entsteht, ist dies der Beweis für das Vorhandensein eines Alkalisalzes; bleibt aber die Lösung, nachdem verschiedene Tropfen der Säure zugegossen worden sind, noch klar, so wird die Flüssigkeit mit einer gleichen Menge Alkohol vermischt, wodurch alsbald alles etwa vorhandene Alkalisalz niedergeschlagen wird. Um salpetriger Säure oder Salpetrigsäuresalzen auf die Spur zu kommen, läſst man die Flüssigkeit soviel wie möglich verdampfen und setzt eine Lösung von 1 Teil Magnesia in 100 Tln. Eisessig zu. Sind salpetrige Säure oder salpetrige Salze vorhanden, so verändert sich die Farbe der Flüssigkeit, indem sie von Violett zu Gelb übergeht. Freie Mineralsäuren verursachen ebenfalls eine ähnliche Veränderung, aber bei Zusatz von Wasser wird dann die rote Färbung wieder hergestellt. (Phot. News; Phot. Arch. **23.** 201—2.)

Zur Bestimmung hoher Temperaturen werden nach einer Mitteilung der Thonind.-Ztg. auf der kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin schon seit längerer Zeit Pyroskope aus Edelmetall mit dem besten Erfolge angewendet, und zwar reines Silber und Gold, sowie Silberlegierungen mit 20, 30, 40, 60 und 80 p. c. Gold, ferner Goldplatinlegierungen mit 5, 10 und 15 p. c. Platin. Silberplatinlegierungen empfehlen sich nicht, weil bei hohen Temperaturen das Silber merklich flüchtig ist, die Zusammensetzung sich also verändert. Ebenso sind Legierungen von

Gold mit Platin bei über 15 p. c. Platingehalt nicht gut verwendbar, weil sie nicht plötzlich niederschmelzen, sondern eine goldreichere Legierung aussaigern lassen, indem ein platinreicheres Skelett zurückbleibt, das erst bei sehr hoher Temperatur niederschmilzt. Um Temperaturmessungen mit derartigen Legierungen auszuführen, werden Kugeln von 1—2 g Gewicht der betreffenden Legierungen zwischen Pergamentpapier auf dem Ambos bis zur Gröſse eines 10-Pfennigstücks ausgeplattet, die Bleche so zusammengebogen, daſs sie aufrecht stehen können und reihenweise, nach dem Schmelzpunkte gerechnet, in kleine Kapellen von Thon, Magnesia oder Knochenasche so eingesetzt, daſs man sie durch ein Schauloch von auſsen beobachten kann. Für einen neuen Versuch brauchen sie nur dann wieder ausgeplattet und in dieselbe Kapelle gestellt zu werden. Man vermag auf diese Weise Temperaturen von der Schmelzhitze des Silbers bis nahe zur Schmelztemperatur des Guſsstahles ziemlich scharf zu bestimmen. (Ind.-Bl. **19.** 269)

Die Stahlerzeugung aus phosphorhaltigem Roheisen. Bericht über zwei diesen Gegenstand betreffende Abhandlungen: 1. Von THOMAS und GILCHRIST (Royal Society Trans.; Stahl und Eisen 1882. Nr. 7); 2. von EHRENWERTH (Wochenschr. d. niederösterr. Gew.-Ver. 1882. Nr. 24.) (B.-H.-Ztg. **41.** 371—73 und 381—84. 22. u. 29. Sept.)

Herstellung türkischroter Farblacke und Farbpulver aus Alizarin, von A. MÜLLER-JACOBS. (D. P.). Vf. löst 50 g Türkischrotöl in 1,4 l Wasser, versetzt mit 15 g 22-prozentigem Alizarin und 0,2 g Tannin, erhitzt langsam zum Sieden und setzt allmählich 60 ccm einer Thonerdesulfatlösung von 1,1014 spez. Gew. hinzu, welche vorher mit 22 p. c. Krystallsoda versetzt wurde. Bei fortgesetztem Kochen scheidet sich der Alizarinlack aus, welcher durch Waschen mit Äther von überschüssiger Fettsäure befreit wird. Er bildet dann ein prachtvoll karminrotes Pulver, welches gegen Licht, sowie gegen verdünnte Säuren und Alkalien beständig ist. Er enthält noch eine gewisse Menge Öl, die durch Äther nicht entfernt werden kann und welche den Lüster derselben bedingt. In feinster wässeriger Suspension kann der Lack zum Färben von Webstoffen in Eosin ähnlichen Tönen benutzt werden. Durch geeigneten Ersatz des Thonerdesalzes durch andere Beizen können andere Farbtöne erhalten werden. (Polyt. Journ. **245.** 356.)

Resultate der Stahldarstellung aus phosphorhaltigem Roheisen zu Creusot, von M. DELAFOND. Das Problem der Stahlfabrikation aus phosphorhaltigem Roheisen, sowohl in der Bessemerbirne als auch im Flammofen ist mit Hilfe des Futters aus magnesiahaltigem Kalk völlig gelöst. Die Entfernung des Phosphors ist so befriedigend als möglich, die des Siliciums fast vollständig und Schwefel wird in beträchtlichen Mengen ausgetrieben. Der basische Stahl ist Analysen aus den Monaten August und September 1881 zufolge reiner als saurer Stahl und auch gleichförmiger. Die Zugfestigkeit ist bei basischem Stahl viel gleichmäſsiger als bei saurem. Schienen aus beiden erweisen sich statisch und dynamisch gleich. Die Entstehung der Blasen in den basischen Ingots hat man beseitigt durch Erhöhung der Temperatur beim Gieſsen. Im Flammofen ist die basische Fabrikation leichter als in der Birne und die Entphosphorung vollständiger. Die Metallurgen haben demnach zur Zeit zwei verschiedene Prozesse der Stahlfabrikation, sei es in der Birne oder im Flammofen; bei dem einen werden reine Roheisensorten in Apparaten mit saurem Futter, beim anderen unreine Produkte auf basischem Futter behandelt. Es fragt sich nun, wenn unter sonst gleichen Umständen das basische Futter ein vollständigeres Affinieren als das sauere gestattet, weshalb behandelt man dann nicht die reinen ausschlieſslich nach dem basischen Verfahren, da doch letztere dabei Stahl von groſser Reinheit geben würden?

Hierauf dürfte zu antworten sein, daſs es bei Anwendung des Flammofens in vielen Fällen sich empfehlen würde, das sauere Futter durch ein basisches zu ersetzen, wobei die Leitung der Arbeit gar keine Schwierigkeit machen würde. Anders ist es bei der Anwendung des Konverters; man kann darin bei basischem Futter Roheisen, welches sich für den sauren Prozeſs eignet, nicht so vorteilhaft verarbeiten. Dasselbe ist reich an Silicium, was beim basischen Prozesse groſse Hindernisse herbeiführt. Würde man anderenteils den Hohofengang so regulieren, daſs das Eisen weniger siliciumhaltig würde, so würden die intermolekularen Verbrennungen keine hinreichende Hitze entwickeln, um das Metallbad und die Schlacken flüssig zu erhalten. Deshalb begegnet die Verarbeitung reinen Roheisens im basischen Konverter Hindernissen. Man könnte allerdings einen gemischten Prozeſs anwenden, nämlich die Verschlackung in einem sauren Konverter, dann das weitere Affinieren im basischen Konverter ausführen. Aber dieser Prozeſs würde kostspielig und kompliziert sein. Die Zukunft wird hierüber noch entscheiden müssen.

Das zu Creusot beim basischen Prozesse verwendete weiſse, leicht halbierte Roheisen enthält durchschnittlich 3 C, 1,30 Si, 1,50—2,0 Mn, 2,50—3,00 P, 0,20 S im Maximum. Der basische (a) und saure Stahl (b) enthält:

	a	b
C . . .	0,43	0,40
Si . . .	Spuren	0,30
Mn . . .	0,76	0,66
P . . .	0,060	0,075
S . . .	0,029	0,040.

Der mit Teer angerührte Dolomit zum basischen Futter enthält 53 CaO, 35,8 MgO und 7,7 SiO_2.

Die Schlacken vom Ende der Entkohlung (a) und der Entphosphorung (b) haben folgende Zusammensetzung:

	a	b
Kieselsäure	22	12
Kalkerde und Magnesia . .	47	54
Oxyde des Eisens und Mangans	11	11
Phosphorsäure	12	16
Thonerde, Chromoxyd, Vanadins., Schwefelsäure	5	5.

(Ann. des mines 1882; B.- und Hüttenm.-Ztg. **41**. 341.)

Das Abrösten der Zinkblende und die Neutralisierung der Röstgase mit Schwefelcalciumlauge, von KOSMANN. Dieses Verfahren ist während neun Monaten auf der Kunigunden-Zinkhütte zu Zawodzie bei Kattowitz in Anwendung gekommen, indem das Einspritzen der Lauge unter Verwendung von Dampf von 5 Atm. Spannung geschah, wobei 50 bis 58 p. c. des Gehaltes der eintretenden Gase von schwefliger Säure absorbiert wurden. Bei verbesserten Einrichtungen ist alle Aussicht vorhanden, das angestrebte Ziel zu erreichen. Es dürfte sich empfehlen, eine erste Absorption nur der Schwefelsäure durch das FREYTAG'sche Verfahren mit Schwefelsäure zu bewirken, dann die schweflige Säure mittels Schwefelcalcium zu absorbieren. SCHNABEL'S Verfahren zur Absorption der schwefligen Säure durch Zinkoxyd hat auf Lautenthaler Hütte zur Entfernung von schwefliger Säure aus Röstgasen zwar günstige Resultate ergeben, würde aber z. B. für oberschlesische Zinkhütten, wo beim Rösten der Blende sich sehr bedeutende Mengen von schwefliger Säure entwickeln, kaum anwendbar sein. Man würde dabei bei Verarbeitung einer Tagesproduktion von 25 t vierprozentiger Zinkblende mit 20 p. c. Schwefel 12,5 t Zinkoxyd gebrauchen. Die Fortbewegung und Erneuerung, resp. Calcination und Entsäuerung derartiger Quantitäten des Absorptionsmittels würde aber mit zu grofsen Kosten an Handdiensten und Betriebskapital verbunden sein. (Verh. d. Ver. z. Beförd. des Gewerbefleifses 1882. 387; B.-H.-Ztg **41**. 342—43.)

Verwendung der beim basischen Entphosphorungsverfahren fallenden Schlacke in der Landwirtschaft. Diesbezügliche, auf Veranlassung eines gröfseren Stahlwerkes Westfalens von einer landwirtschaftlichen Versuchsstation ausgeführte Versuche ergaben bei Verwendung einer Schlacke folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	6,20	p. c.
Kohlensäure	1,72	„
Schwefel	0,56	„
Phosphorsäure	19,33	„
Eisenoxyd	9,74	„
Manganoxydul	9,50	„
Kalk	47,60	„
Thon und Sand . . .	2,68	„ ,

dafs 10,94 p. c. Phosphorsäure, entsprechend 56,6 p. c. der Gesamtphosphorsäure, in Ammoniumcitrat löslich, somit in einer von den Pflanzen leicht aufnehmbaren Form vorhanden waren.

Es wurden nun 1000 g Schlacke mit 700 g 66-prozentiger Schwefelsäure aufgeschlossen und enthielt die Masse hierauf nach dem Trocknen und Pulverisieren 12,13 p. c. Gesamtphosphorsäure, davon 1,15 p. c. in Wasser löslich, 9,35 p. c. in citronensaurem Ammon und 1,63 p. c. in Salzsäure löslich.

Da durch Anwendung von 700 g Schwefelsäure nur eine geringe Menge der Phosphorsäure in die wasserlösliche Form übergeführt worden war, wurde von neuem 1 kg Schlacke mit 1 kg 66-prozentiger Schwefelsäure aufgeschlossen; das gebildete Superphosphat enthielt 8,07 p. c. Gesamtphosphorsäure, davon 4,61 p. c. in Wasser, 2,75 p. c. in citronensaurem Ammonium und 0,71 p. c. in Salzsäure löslich.

Nach Verlauf von drei Monaten wurde von neuem der Gehalt an in Wasser löslicher Phosphorsäure festgestellt, und betrug derselbe jetzt 0,63 p. c. neben 6,56 p. c. in citronensaurem Ammonium und 0,88 p. c. in Salzsäure löslicher Phosphorsäure. Die in Wasser lösliche Phosphorsäure war also zum gröfsten Teil wieder in die unlösliche Form zurückgegangen. Ein Aufschliefsen der Schlacke mit Schwefelsäure dürfte danach nicht zu empfehlen sein, weil dadurch ein zu geringer Teil der Phosphorsäure in die lösliche Form übergeführt wird, wohl wegen des hohen Eisengehaltes. Übrigens wird ein solches Aufschliefsen für die Verwendbarkeit des Materiales zur Düngung auch nicht notwendig sein, weil über die Hälfte der Phosphorsäure direkt in citronensaurem Ammonium löslich ist, sich also in einer Form befindet, in welcher die Phosphorsäure in der stets Kohlensäure enthaltenden Bodenflüssigkeit leicht löslich ist und dem entsprechend auch von der Pflanzenwurzel leicht aufgenommen werden kann.

Gegen eine solche unmittelbare Verwendung der Schlacke zur Düngung der Felder erregt jedoch der Gehalt an Eisenoxydul und Manganoxydul, sowie an Schwefelverbindungen, Bedenken; aus letzteren wird im Erdboden Schwefelwasserstoff frei gemacht, und dieser, wie die Metalloxydule, wirken auf die Vegetation aufserordentlich schädlich. Es wird deshalb notwendig sein, die Schlacke möglichst zeitig im Herbste in den Acker zu bringen und nur solche Felder damit zu düngen, welche erst im Frühjahre bestellt werden sollen, damit im Laufe des Winters die genannten Stoffe durch Oxydation ihre schädliche Wirkung auf die Pflanzenwurzel verlieren.

Empfehlenswerter dürfte es noch sein, die Schlacke in die Ställe auf die Streu oder beim Herausnehmen des Düngers aus den Ställen in Schichten zwischen denselben zu streuen; es wird alsdann bereits hier die Oxydation der schädlichen Verbindungen vor sich gehen und gleichzeitig auch durch die bei der Verwesung des Düngers sich bildende Kohlensäure eine weitere Aufschliefsung der Phosphorsäureverbindungen hervorgerufen werden. Übrigens haben weitere Versuche ergeben, dafs in porösen Boden überhaupt keine derartige schädliche Wirkungen zu befürchten sind. (Stahl und Eisen 1882. 303; Pol. J. **245.** 513—14.)

Studien am Menschen über die Giftigkeit der Verunreinigungen des Kartoffelbranntweines, von Brockhaus. Die Versuche beziehen sich auf sechs Stoffe, die Hauptbestandteile der Verunreinigung des Kartoffelbranntweines: Aldehyd, Paraldehyd, Acetal, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol. Die drei ersten kommen im Vorlaufe vor, die drei letzten bilden den Hauptbestandteil des Fuselöles. Die neben diesen Alkoholen im Fuselöle sich findenden Spuren anderer Stoffe kann man füglich unberücksichtigt lassen. Der Vf. selbst nahm die Stoffe entweder morgens nüchtern mit Wasser oder nachmittags oder abends mit Wein oder gutem alten Kognak.

Der Aldehyd wirkte heftig reizend auf die Schleimhaut der ersten Wege und in zweiter Linie auf das Nervensystem. Die Erscheinungen gehen rasch vorüber. Die leichter berauschende Wirkung junger Weine scheint sich nach dem Vf. zum Teil hierauf zu beziehen.

Die Wirkungen des Paraldehyds und Acetals sind ähnlicher Art, aber nicht so vorübergehend. Nachwirkungen liefsen sich noch am nächsten Tage verspüren. Für die genannten Alkohole ergaben sich die Erscheinungen des Brennens im Munde, Hitze im Kopfe, Stirnkopfschmerz, Erstickungsgefühl, Übelkeit, Berauschtsein in mit der Formel des Alkohols aufsteigendem Grade.

Amylalkohol erwies sich als sehr heftig wirkendes Gift. Jedenfalls steht der Schlufs fest, dafs die Verunreinigungen des Kartoffelbranntweines auf den menschlichen Organismus ganz unvergleichlich viel stärkere Wirkungen ausüben, als der Äthylalkohol. Die Wirkung ist um so stärker, je besser der betreffende Stoff gelöst ist.

Auf grund der Versuche und der in der Originalabhandlung ausgeführten Auseinandersetzungen glaubt sich Vf. zu dem Schlusse berechtigt, dafs zwar die Erscheinungen des Alkoholismus am raschesten und intensivsten durch den Mifsbrauch schlechten Branntweines hervorgerufen werden, und dafs die Verunreinigungen des letzteren dabei eine wesentliche Rolle spielen, dafs aber auch Lösungen von reinem Äthylalkohol, wie wir sie im Biere, Weine und den guten Branntweinsorten vor uns haben, im Übermafse längere Zeit hindurch genossen, Schädigungen der menschlichen Gesundheit herbeiführen, und zwar um so schneller und stärker, je konzentrierter die Lösung des Äthylalkohols ist. Zieht man daraus nun die Nutzanwendung für die Praxis, so folgt:

1. das Feilhalten und der Ausschank unreiner Branntweine ist zu verbieten;

2. da eine Reinigung der gewöhnlichen billigen Branntweinsorten des Konsums nach den bis jetzt gebräuchlichen Methoden nur unvollständig erreicht wird, da ferner auch der reine Äthylalkohol in konzentriertem Zustande kein für den menschlichen Organismus indifferenter Stoff ist, so ist die Verwendung des Branntweines als Genufsmittel überhaupt in jeder Weise zu bekämpfen. (Centralbl. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1882. 146.)

Über den Nachweis von Fuchsin in damit gefärbten Weinen durch Stearin, von C. H. Wolff. Hierzu wird das Erwärmen des verdächtigen Weines im Reagensglase mit einem Stückchen Stearin empfohlen. Die geringsten Spuren Fuchsin färben das Stearin nach dem Durchschütteln mit der demselben charakteristischen Färbung, während der reine Weinfarbstoff dasselbe nach dem Erkalten nur etwas mifsfarbig erscheinen läfst. So zutreffend nun diese Reaktion auch ist, von der sich jeder leicht selbst überzeugen kann, so warnt Vf. doch davor, bei Prüfung eines verdächtigen Weines nach dieser Methode aus dem Nichtgefärbtwerden des Stearins auf die Abwesenheit von Fuchsinfarbstoffen zu schliefsen. Wie bekannt, ist die Haltbarkeit der Färbung des mit Fuchsin (salzsaurem Rosanilin) gefärbten oder aufgefärbten Weines eine relativ geringe, so dafs dasselbe als solches wohl kaum noch zum Färben verwandt wird. Bessere Dienste dagegen, sowohl haltbarer in der Lösung, wie auch der Rotweinfarbe mehr ähnlich, leistet das sogen. Säurefuchsin, Fuchsin S. (rosanilinsulfonsaures Natrium), welches in neuerer Zeit von französischen Weinhändlern zum Färben von Wein an Stelle des salzsauren Rosanilins genommen werden soll. Dieser Farbstoff, im Wasser mit rotbrauner Farbe sich lösend, wird auf Zusatz von organischen Säuren, wie Essig- oder Weinsäure, intensiv kirschrot und ist sehr viel haltbarer in verdünnten Lösungen als das Fuchsin, auch hinsichtlich der Farbe mehr dem Rotweinfarbstoffe ähnlich. Über das Verhalten desselben zu Lösungsmitteln und Reagenzien hat bereits Kayser ausführliche Mitteilungen gemacht. Vf. hat nun auch das Verhalten einer verdünnten wässerigen Lösung dieses Farbstoffes nach Zusatz einer Spur Weinsäure gegen Stearin geprüft und dabei gefunden, dafs dasselbe hier ungefärbt bleibt, während die geringsten Spuren Fuchsin charakteristisch rot färbten. Nur die neutrale Lösung des Farbstoffes färbt das Stearin blauviolett, doch ist diese Reaktion nicht so empfindlich, wie die mit Fuchsin.

Bei Prüfung auf Anilinfarbstoffe im Weine mit Stearin würde also eine Färbung mit Fuchsin S. übersehen werden. Charakteristischer und positiv beweisender für Fuchsin gestaltet sich übrigens diese sehr empfindliche Reaktion mit Stearin, wenn man die erkaltete gefärbte Stearinschicht abhebt, trocknet und nun in einem trockenen Reagensglase in wenig Amylalkohol unter Anwendung gelinder Wärme löst. Die geringsten Spuren Fuchsin färben den Amylalkohol rot und geben nun, spektroskopisch geprüft, das Absorptionsspektrum des Fuchsins. (Rep. anal. Chem. 2. Nr. 13.)

Karlsbader Salz, von E. Harnack. Die Herstellung des sogen. „Sprudelsalzes" wurde bekanntlich in den letzten Jahren in Karlsbad höchst mangelhaft betrieben, und es war das als solches in den Handel kommende Präparat im wesentlichen nichts weiter als krystallisiertes Glaubersalz. Der deswegen oft und lebhaft angegriffene Karlsbader Magistrat mufste sich endlich entschliefsen, Erörterungen über ein verbessertes Herstellungsverfahren des Salzes anstellen zu lassen, und es geschieht nun, genau den Angaben von Ludwig in Wien folgend, die Gewinnung des Quellsalzes durch Aufkochen des Sprudelwassers, Abfiltrieren des dabei ausfallenden Sinters (Kieselsäure, Mangan, Eisen, Calcium und Magnesium), Eindampfen des Filtrates und Behandeln der gewonnenen wasserarmen Salzmasse mit dem Kohlensäuregase der Sprudelquellen bis zur Sättigung. Letzteres geschieht zu dem Zwecke, die kohlensauren Salze wieder in Dicarbonate umzuwandeln. Das Quellsalz enthält demnach mit Ausnahme der oben bezeichneten sämtliche in Wasser lösliche Bestandteile des Sprudelwassers, und zwar in derselben Verbindungsart und in den gleichen quantitativen Verhältnissen, in denen sie im Sprudelwasser gelöst vorkommen. Die prozentische Zusammensetzung des Salzes wird in folgender Weise angegeben:

Doppeltkohlensaures Natrium	35,95 p. c.	36,34 p. c.
„ Lithium	0,39 „	
Schwefelsaures Natrium	42,03 „	45,28 „
„ Kalium	3,25 „	
Chlornatrium	18,16 „	
Fluornatrium	0,09 „	
Borsaures Natrium	0,07 „	
Kieselsäureanhydrid	0,03 „	
Eisenoxyd	0,01 „	

Aus einem Liter Sprudelwasser werden etwa $5^1/_2$ g gewonnen; dasselbe besteht aus einem rein weifsen, sehr feinen Pulver, welches sehr wenig Feuchtigkeit enthält und frei von Krystallwasser ist. (Das frühere Präparat stellte bekanntlich schön weifse Krystalle dar und bestand zu mehr als der Hälfte seines Gewichtes aus Wasser). Es löst sich leicht in Wasser, die Lösung schmeckt schwach laugenhaft salzig; ein mäfsig gehäufter Theelöffel voll (etwa $5^1/_2$ g) in einem Liter warmen Wasser würde der Konzentration des Karlsbader Sprudels gleichkommen.

Der Vf., der das frühere Salz zum öfteren untersuchte und mit Anstofs gab zur Änderung in der Darstellungsweise, hat auch das neue Präparat auf seine Chloride, Sulfate und Dicarbo-

nate geprüft (den übrigen Substanzen mifst er keine erhebliche therapeutische Bedeutung bei) und folgende Zusammensetzung gefunden:

Doppeltkohlens. Natrium 36,19 p. c., Chlornatrium 17,24 p. c., schwefels. Natrium 46,09 p. c.

Auf Grund dieser Analyse giebt er für das künstliche Salz folgende Vorschrift an:

Natriumdisulfat	100 Tle.
Natriumdicarbonat	80 „
Chlornatrium	40 „ .

Für die Pharm. German. edit. II., dagegen ist als „Sal Carolin. factit." eine Mischung acceptiert worden aus:

Natriumdisulfat	44 Tln.
Natriumdicarbonat	36 „
Chlornatrium	18 „
Kaliumsulfat	2 „ .

6 g dieses Pulvers, in 1 l Wasser gelöst, geben ein dem Karlsbader Brunnen ähnliches Wasser. (Berl. klin. Wochenschr. 1882. Nr. 19; Arch. Pharm. [3.] **20.** 614—15. Aug.)

Kalifornisches Quecksilber, von J. B. Randol. Der Vf. giebt die Quecksilberproduktion der ersten sechs Monate wie folgt an:

	1882 Flaschen	1881 Flaschen	Differenz Flaschen
Neu-Almaden . . .	12 508	12 545	— 37
Napa	3 076	2 914	+ 162
Great-Western . . .	2 711	3 179	— 468
Sulphin-Banks . . .	977	1 266	— 289
Neu-Idria	2 583	5 962	— 3 379
Guadalupe	732	3 447	— 2 715
Redington	909	1 224	— 315
Great-Eastern . . .	521	506	+ 15
Verschiedene . . .	11	163	— 52
	24 128	31 206	

Die Produktion hat sich daher im ganzen um die sehr erhebliche Menge von 7078 Flaschen vermindert und war bei einigen Werken auffallend geringer als in der gleichen Periode des Vorjahres. Ob diese Erscheinung in den schlechten Marktverhältnissen oder in anderen mit den Bergbauen oder dem Erzvorkommen zusammenhängenden Ursachen ihren Grund habe, ist in der uns vorliegenden Notiz nicht angegeben. (Engineering and Mining Journ.; Österr. Zeitschrft. **30.** 416.)

Flüssige Kohlensäure als Löschmittel, von W. Raydt. Ein von dem Vf. hierzu konstruierter Apparat besteht aus einem mit flüssiger Kohlensäure gefüllten eisernen Cylinder und einem grofsen Wassergefäfse, welches mit dem Kohlensäurebehälter derart in Verbindung gebracht ist, dafs die Kohlensäure beim Gebrauche des Apparates durch das Wasser hindurchströmen mufs. Das Kohlensäuregas besitzt bekanntlich die Eigenschaft, dafs es bei einem Drucke von ca 40 Atmosphären flüssig wird und dann nur etwa den 450. Teil seines Volums einnimmt. Ein Behälter von 100 l flüssiger Kohlensäure enthält demnach 45000 l Kohlensäuregas. Beim Gebrauche wird durch ein Druckreduzierventil der Druck des Gases auf den nötigen Bedarf vermindert, und man kann dann durch einen am Wassergefäfse angeschraubten Schlauch Wasser beliebig hoch werfen, und zwar mit Kohlensäure imprägniertes, welches bekanntlich das Feuer weit schneller und sicherer löscht als gewöhnliches Wasser.

Der erste grofse Versuch mit dem Raydt'schen Löschapparate ist seitens der Krupp'schen Feuerwehr in Essen angestellt worden. Der Branddirektor und Chef dieser Feuerwehr schreibt darüber folgendes: „Der Hauptvorteil der Methode Raydt liegt darin, dafs man bei ausbrechendem Feuer ohne jede Vorbereitung sofort über einen beliebig grofsen Druck und ein äufserst wirksames Löschmittel verfügt, welches mit sehr geringer Bedienungsmannschaft leicht und sicher gehandhabt werden kann. Von hervorragender Bedeutung ist dies besonders für Theater, Fabrikgebäude und sonstige Etablissements, welche grofsen Feuersgefahren ausgesetzt sind, sowie auch für Schiffe. Vf. hält sich überzeugt, dafs viele gröfsere Theater-, Fabrik- und Schiffsbrände bei rechtzeitiger Anwendung Raydt'scher Löschapparate vermieden werden könnten". Seitens der Berliner Feuerwehr hat kürzlich ebenfalls ein gröfserer Versuch mit dem Raydt'schen Löschapparate stattgefunden, und der dortige Branddirektor soll mit dem Resultate dieses Versuches

sehr zufrieden gewesen sein. Bei der Einführung der mittels flüssiger Kohlensäure betriebenen Feuerspritze ist die Ausgabe nur eine einmalige, da, wenn kein Feuer eintritt, die in starker schmiedeeiserner Bombe unter Druck gehaltene Kohlensäure unverändert und damit ihr Kraftwert derselbe bleibt.

Die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure wird jetzt im grofsen auf der KRUPP'schen Gufsstahlfabrik in Essen ausgeführt. F. KRUPP jun. hat nämlich eine Anwendung der flüssigen Kohlensäure bei der Gufsstahlbereitung erfunden, und zu dieser Verwendung und einigen anderen Zwecken wird die Kohlensäure in Essen mit einer eigens konstruierten Kompressionspumpe flüssig hergestellt. Die Pumpe ist so eingerichtet, dafs mit ihr täglich ca. 500 kg flüssiger Kohlensäure geliefert werden können. Der Transport der letzteren auf der Eisenbahn in schmiedeeisernen Behältern oder Flaschen ist freigegeben. Jede Flasche wird vor dem Gebrauche einem Probedrucke von 250 Atmosphären unterworfen, während das verflüssigte Gas nur einen Druck von ca. 40 Atmosphären auf dieselbe ausübt. (Polyt. Notizbl. **37.** 196.)

Patente: SACHSENROEDER und GOTTFRIED, Leipzig. *Flüssiger Raffinadezucker.* Aufgelöster Zucker wird mit Citronen- oder Weinsäure eingekocht, nachher wird die Säure durch Natriumdicarbonat neutralisiert. (D. P. 11964. 23. Mai 1880.) — M. SALZMHNN und F. KRÜGER, Fürstenberg a. O. *Darstellung roter, violetter und grüner Farbstoffe durch Einwirkung von Chlorpikrin auf aromatische Amine.* Erhitzung beider auf 110—120°, Fällung des in Wasser löslichen Farbstoffes durch Kochsalz und Verwandlung des ungelösten Teiles in Sulfosäuren. (D. P. 12096. 17. März 1880.)

Inhalt: Barth, L., und J. Schreder, Einwirk. von schmelzendem Ätznatron auf Orcin und Gallussäure 664. — Benz, G., Amidoäthylbenzol und Äthyl-o-Amidotoluol 662. — Bestimmung hoher Temperaturen 666. — Brockhaus, Giftigkeit der Verunreinigungen des Kartoffelbranntweines 669. — Calm, A., Amidoamylbenzol 662. — Claus, A., Konstitution des Benzols und des Naphtalins 662. — Delafond, M., Stahldarstellung aus phosphorhaltigem Roheisen 667. — Destrem, A., Alkoholate 659. — Ehrenwerth, Stahlerzeugung aus phosphorhaltigem Roheisen 667. — Etti, C., Verbb. des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin 664. — Friedel, C., Einwirk. von Chloraluminium auf ein Gemenge von Toluol und Benzylchlorid 662. — Gossin, E., Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol 662. — Graebe, C., und W. Mann, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzol 662. — Harnack, E., Karlsbader Salz 670. — Hartmann und Hauers, Kreosot aus Buchenholzteer 663. — Janovsky, J. v., Sulfosäuren des Azobenzols 662; Nitroderivat der Azobenzolparasulfosäure 662. — Klepl, A., Eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure 662. — Knecht, E., Mesorcin 664. — Kolbe, Eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure 663. — Kosmann, Abrösten der Zinkblende 663. — Krafft, F., Neunzehn höhere Normalparaffine 659. — Krafft, F., und B. Stauffer, Nitrile der höheren Fettsäuren 660. — Mabery, Ch. F., und Fr. C. Robinson, o-Jodbenzylbromid und Derivate 665. — Mabery, Ch. F., und H. C. Weber, Chlortribrompropionsäure 659. — Meyer, L., und A. Hölzer, Verbind. des Schwefligsäureanhydrids mit Phenol 662. — Monckhoven, D. van, Einflufs der Temperatur auf die Spektren der Metalloide 657. — Müller-Jacobs, A., Darst. türkischroter Farblacke und Farbpulver aus Alizarin 667. — Perkin, W. H., Zirkularpolarisation durch chem. Körper 658. — Planté, G., Bildung sekundärer Ketten aus Bleiplatten 658. — Prüfung von Silbernitrat 666. — Radziszewski, Br., und P. Wispek, Derivate der drei isomeren Xylole 662. — Randol, J. B., Kaliforn. Quecksilber 671. — Rasinski, F., Kondensationsprod. aus Phenolen und Essigsäure 665. — Raydt, W., Flüssige Kohlensäure als Löschmittel 671. — Remsen, I., und W. A. Noyes, Beschützung der Gruppe, welche zwei Kohlenstoffatome enthält 660. — Sachsenroeder und Gottfried, Flüssig. Raffinadezucker 672. — Salzmann, M., und F. Krüger, Darst. roter, violetter und grüner Farbstoffe etc. 672. — Schubert, St., Diisobutylhydrochinon und Derivate dess. 663. — Steiner, A., Zersetzungsprodukte des Nitroacetessigäthers 660; Wirkung des Chlors auf Amide 660; Quantitative Umsetzung der Persulfocyansäure mit Cyankalium 660. — Stillmann, J. M., und C. O'Neil, Neue Fettsäure in der Frucht des kalifornischen Lorbeerbaumes 659. — Strecker, O., Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure 659. — Thomas und Gilchrist, Stahlerzeugung aus phosphorhaltigem Roheisen 667. — Tilden, Kohlenwasserstoffe der Formel $(C_5H_8)_n$ 658. — Tollens, B., Formaldehyd oder Oxymethylen 660. — Verwendung der beim basischen Entphosphorungsverfahren fallenden Schlacke in der Landwirtschaft 668. — Warder, R. B., Benzolformel 662. — Wasum, Einfl. von Schwefel und Kupfer auf den Stahl beim Verarbeiten dess. 666. — Weselsky, P., und R. Benedikt, Nitroprodukte aus der Reihe des Brenzcatechins 663. — Wittenberg, M., Resocyanin und Einwirkung von Acetessigäther auf Phenole 665. — Wolff, C. H., Nachweis von Fuchsin in damit gefärbten Weinen durch Stearin 670. — Zinkproduktion der rheinischen und belgischen Hütten 666.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 43. **Chemisches Central-Blatt.** 25. Oktober 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Hermann Hammerl, *Beiträge zur Kenntnis der Hydratbildung von Salzen.* Auf Veranlassung von PFAUNDLER hat Vf. Versuche ausgeführt, um zu finden, ob die Bildung der aufeinander folgenden Hydrate eines Salzes nicht vielleicht ausschliefslich eine Funktion der Temperatur ist, bei welcher die Krystallisation erfolgt. Er verwendete hierzu das Natriumcarbonat und brachte eine Lösung desselben dadurch successive bei verschiedenen, aufeinander folgenden Temperaturen zum Sieden, dafs er den Kolben mit einem Kühler und einer Luftpumpe verband, so dafs sich durch Regulierung des Druckes der Siedepunkt festhalten liefs. Die Siedetemperaturen waren: 15°, 22°, 28°, 30°, 32°, 35°, 38°, 40°, 45°, 50°, 60°, 70°, 95°. Von 15—32° krystallisiert nur das Hydrat mit $10 H_2O$ und von 33—95° nur das Hydrat mit $1 H_2O$; von den übrigen noch bekannten Hydraten mit 3, 5, 6 und $7 H_2O$ wurden keine Krystalle erhalten; ihre Bildung ist also aufser von der Temperatur noch von gewissen Zufälligkeiten, wie es scheint absolut von der Bedingung abhängig, dafs das zehnte Hydrat infolge von Übersättigung nicht entsteht. Die Existenz der übrigen Hydrate scheint auf einem labilen Gleichgewichte zu beruhen, da dieselben neben der stabilen Verbindung mit zehn Molekülen nicht zu erhalten sind. Man hätte sich also den Sachverhalt im allgemeinen so vorzustellen. Wird eine Lösung eines Salzes allmählich konzentriert, oder die Temperatur derselben erniedrigt, so wird von einem bestimmten Punkte an zunächst für ein gewisses Hydrat der Sättigungspunkt überschritten, d. h. die Lösung wird für dieses Salz eine übersättigte. Ob die Krystallisation aber auch wirklich erfolgt, ist noch Sache des Zufalls. Konzentriert man weiter, so wird nach und nach noch für ein weiteres, endlich für mehrere Hydrate ebenfalls die Lösung eine übersättigte. Alle die Hydrate, für welche diese Übersättigung besteht, sind dann möglich, d. h. sie können unter Umständen herauskrystallisieren. Aber unter denselben ist eine Rangordnung für die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung, und nur eines dieser Hydrate, das stabilste, ist endlich sicher zu erhalten. Die Ausmittelung der Sättigungsprodukte der einzelnen möglichen Hydrate ist jedenfalls schwierig und setzt den Besitz bereits fertiger Krystalle voraus. Vielleicht gelingt es dem Vf. bei einem anderen Salze in dieser Richtung vollständigere Resultate zu erlangen. (Monatsh. f. Chem. **3.** 419—27. 28. Juni. [11. Mai.])

Albert Zander, *Notiz über das spezifische Volum von Flüssigkeiten.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1430—31. 26. [17.] Juni. Königsberg.)

W. H. Perkin, *Einige Beobachtungen über die mit Lichtentwickelung verbundene langsame Verbrennung von Äther und anderen organischen Substanzen.* (Journ. Chem. Soc. **41.** 363—67; C.-Bl. 1882. 273.)

Victor Meyer und **Heinr. Goldschmidt,** *Zur Bestimmung des spez. Gewichtes permanenter Gase bei hoher Temperatur.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1161—64. 22. [10.] Mai. Zürich.)

H. Precht und **P. Wittgen**, *Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1666—72. 24. [15.] Juli. Neu-Stafsfurt.)

Otto Pettersson, Über *die Volume der Alaune.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1739—41. 24. Juli. [30. Juli 1881.] Stockholm.)

D. Tommasi, *Numerische Relationen thermischer Vorgänge.* Wenn ein Metall in einer Salzlösung durch ein anderes substituiert wird, so sind die dabei entwickelten Wärmemengen für dasselbe Metall immer gleich, welches auch die Natur des mit dem Metall verbundenen Säurerestes oder Halogenes sein möge. Wenn Zink z. B. in Kupfersulfat für Kupfer substituiert wird, so werden 50,6 cal entwickelt; dieselbe Wärmemenge tritt auch auf, wenn man irgend ein anderes lösliches Kupfersalz anwendet. Tritt Kadmium an die Stelle von Zink, so werden in allen Fällen 33,8 cal frei. Nach thermochemischem Prinzip sind nun die Wärmemengen, welche durch Substitution eines Metalles entwickelt werden, gleich der Differenz der Verbindungswärmen der ersten und letzten Verbindung. Hiernach würden bei der Substitution von Kupfer durch Zink in Kupfersulfat die oben angegebenen Wärmemengen der Differenz der Verbindungswärmen des Zink- und Kupfersulfates sein:

$$(SO_4Cu + Zn = SO_4Zn + Cu = 50{,}6\,\text{cal}) = (SO_4Zn - SO_4Cu = 50{,}6\,\text{cal}).$$

Nach dem obigen müfste nun die Substitutionswärme für irgend ein anderes lösliches Kupfersalz ebenfalls 50,6 cal betragen und demnach auch die Differenz der Verbindungswärmen.

In der That hat man:

$$c\,SO_4Zn - c\,SO_4Cu = 50{,}6\,\text{cal};\quad c\,Cl_2Zn - c\,Cl_2Cu = 50{,}2\,\text{cal}^*;$$
$$c\,Br_2Zn - c\,Br_2Cu = 50{,}2\,\text{cal};\quad c(NO_3)_2Zn - c(NO_3)_2Cu = 50{,}2\,\text{cal};$$
$$c(C_2H_3O_2)_2Zn - c(C_2H_3O_2)_2Cu = 51{,}0\,\text{cal}.$$

Für das Kadmium hat man:

$$c\,SO_4Cd - c\,SO_4Cu = 33{,}8\,\text{cal};\quad c\,Cl_2Cd - c\,Cl_2Cu = 33{,}6\,\text{cal};$$
$$c\,Br_2Cd - c\,Br_2Cu = 34{,}0\,\text{cal};\quad c(NO_3)_2Cd - c(NO_3)_2Cu = 33{,}6\,\text{cal}.$$

Bezeichnet man mit $A, A', A'', \ldots$ irgend ein Haloid oder einen Säurerest, und mit $B, B', B'', \ldots$ ein Metall, so hat man:

$$cAB - cAB' = cA'B - cA'B'.$$

Der Vf. hat eine Tabelle entworfen, durch welche man im voraus die Verbindungswärmen aller löslichen mineralischen und organischen Salze bestimmen kann. Dieselbe wurde berechnet, indem man von der Verbindungswärme des Chlorkaliums die Verbindungswärmen der anderen Chloride abzog. So entspricht z. B. die Zahl 88,8 für Zinksalz der Differenz $2 \times c\,KCl - c\,ZnCl_2$. Die Zahlen hätten auch für Bromide, Jodide, Sulfate etc. berechnet werden können.

Allgemeine Formel: $\Delta = \vartheta \pm \Theta$.

Δ, Salz, dessen Verbindungswärme man sucht.

ϑ, Verbindungswärme des Kaliumsalzes mit demselben Säureradikal wie Δ.

Θ, thermische Konstante, entsprechend der Base des Salzes Δ.

(S. Tabelle nächste Seite.)

(S. Tabelle nächste Seite.)

* Das c in der Formel bedeutet die Verbindungswärme des Salzes.

Tabelle der thermischen Substitutionskonstanten des Kaliums in verschiedenen Salzlösungen.

Werth von Θ, bezogen auf das Molekulargewicht der gelösten Salze.		Verbindungswärmen der wichtigsten Kalium- und Natriumsalze.	
Natriumsalze	4,6 cal	Kaliumchlorid	100,8 cal
Ammoniumsalze	28,1 „	Kaliumbromid	91,0 „
Lithiumsalze	1,1 „	Kaliumjodid	74,7 „
Magnesiumsalze	14,6 „	Kaliumcyanid	86,1 „
Strontiumsalze	6,0 „	Kaliumsulfid	112,4 „
Calciumsalze	14,0 „	Kaliumnitrat	96,1 „
Zinksalze	88,8 „	Kaliumnitrit	91,9 „
Kadmiumsalze	105,4 „	Kaliumjodat	96,6 „
Aluminiumsalze	{ 43,0 „	Kaliumsulfat	196,0 „
	{ 3 × 43,0 „	Natriumsulfit	186,2 „
Mangansalze	73,6 „	Natriumchromat	180,0 „
Ferrosalze	101,6 „	Kaliumcarbonat	184,8 „
Ferrisalze	{ 116,4 „	Kaliumformiat	95,7 „
	{ 3 × 116,4 „	Kaliumacetat	95,6 „
Nickelsalze	108,0 „	Natriumchloracetat	92,0 „
Kobaltsalze	106,8 „	Natriumtrichloracetat	91,7 „
Kupfersalze	139,0 „	Natriumbutyrat	91,3 „
Quecksilbersalze	142,0 „	Natriumvalerat	91,6 „
Bleisalze	123,2 „	Natriumpikrat	91,2 „
Thalliumsalze	62,3 „		
Stannosalze	120,4 „		
Stannisalze	44,2 „		
Goldsalze	147,0 „		

Es soll nun an einigen Beispielen die Brauchbarkeit dieser Tabelle gezeigt werden. Es sei z. B. die Verbindungswärme des gelösten Magnesiumsulfates zu bestimmen. Nach der allgemeinen Formel $\Delta = \vartheta \pm \Theta$ hat man:

$$cSO_4Mg = cSO_4K_2 - \Theta;\ cSO_4Mg = 196{,}0 - 14{,}6 = 181{,}4\ \text{cal.}$$

Durch den Versuch wurden gefunden 181,0 cal.
Für die Verbindungswärme des Chlorzinks erhält man:

$$cCl_2Zn = 2ClC - \Theta$$
$$cCl_2Zn = 2 \times 100{,}8 - 88{,}8 = 112{,}8\ \text{cal.}$$

Gefunden: 112,8 cal.

Ferner für die Verbindungswärme des Kupfersulfates:

$$cSO_4Cu = cSO_4K_2 - \Theta$$
$$cSO_4Cu = 196{,}0 - 139{,}0 = 57{,}0\ \text{cal.}$$

Gefunden: 56,8 cal.

Endlich für die Verbindungswärme des Lithiumsulfates:

$$cSLi_2 = cSK_2 - \Theta$$
$$cSLi_2 = c\,112{,}6 + 2 \times 1{,}1 = 114{,}8\ \text{cal.}$$

Gefunden: 115,2 cal.

(C. r. **95**. 287—90. [7.*] Aug.)

F. Le Blanc, *Bemerkung zu vorstehender Mitteilung von D. Tommasi: Numerische Relationen thermischer Vorgänge.* Nach ANDREWS (Ann. Chim. Phys. [3.] **14**. 70. 1845) ist die Wärme, welche bei der Substitution einer Base in ihren neutralen Verbindungen durch eine andere entwickelt oder absorbiert wird, immer dieselbe, welches auch das mit der Base verbundene saure Element sein möge. (Prinzip der Substitution der Basen) FAVRE und SILBERMANN (Ann. Chim. Phys. [3.] **37**. 486. 1853) haben ihrerseits gefunden, daſs die Wärmemengen, welche bei der Substitution eines Metalles durch ein anderes entwickelt werden, immer die gleichen sind (Prinzip der Substitution der Metalle). Von diesen beiden Sätzen ist der eine eine Konsequenz des anderen; man braucht nur zu der Substitutionswärme der Metalle die Differenz ihrer Oxydationswärmen hinzuzufügen, um von der Relation von FAVRE und SILBERMANN zu der von ANDREWS über-

zugehen. FAVRE und SILBERMANN haben also bereits vor 30 Jahren den konstanten Unterschied der kalorischen Äquivalente oder den *Modulus* der Metalle und Metalloide festgestellt (Jahresber. 1853. 18). Wenn man seitdem erkannt hat, daſs diese Relationen für Salze mit schwachen Säuren, für die Cyanide etc. nicht gelten, so sind sie doch auf die Mehrzahl der Fälle mit hinreichender Annäherung anwendbar. (C. r. **95.** 388—89. [21.*] August.)

D. Tommasi, Über das *Gesetz der thermischen Substitutionskonstanten.* Der Vf. ist von einigen Seiten darauf aufmerksam gemacht worden, daſs das von ihm formulierte Gesetz (S. 674) nicht zutrifft, wenn es sich darum handelt, Verbindungswärmen löslicher Salze mit schwachen Säuren zu berechnen. Er erwidert darauf folgendes: Zu den Säuren, welche man für die schwächsten hält, gehören der Schwefelwasserstoff, der Cyanwasserstoff, die Kohlensäure, die unterchlorige Säure, die Pikrinsäure und die Carbolsäure, denen man dann noch die Ameisensäure anschlieſsen kann. Für die Sulfide ergiebt sich folgende Vergleichung der nach dem Gesetze berechneten, mit den durch den Versuch gefundenen Verbindungswärmen:

	ber.	gef.
Natriumsulfid . . .	103,2 cal	103,2 cal
Ammoniumsulfid . .	56,2	56,8
Lithiumsulfid . . .	114,6	115,2
Strontiumsulfid . .	106,4	106,0
Calciumsulfid . . .	98,4	98,0 .

Hierbei wird vorausgesetzt, daſs die Verbindungen sich vollständig gelöst und nicht zum Teil dissociiert in der Flüssigkeit sich befinden. Da die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten eine vollständige ist, so könnte man veranlaſst sein, anzunehmen, daſs die Sulfide in den Lösungen nicht teilweise dissociiert sind; allein in Wahrheit geht nur soviel daraus hervor, daſs der Dissociationskoëffizient des gelösten Cyankaliums nahezu gleich dem der anderen Sulfide ist, in welchem Falle dann das Verhältnis der Verbindungswärmen dieser Sulfide dasselbe bleiben muſs.

Für die Cyanide ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

	ber.	gef.
Natriumcyanid . . .	60,1 cal	60,1 cal
Ammoniumcyanid . .	36,6	36,1
Quecksilbercyanid .	—12,6	35,8 .

Die auſserordentliche Differenz des gefundenen und berechneten Wertes für das Quecksilbercyanid erklärt sich dadurch, daſs das Kalium-, Natrium- und Ammoniumcyanid wahrscheinlich den gleichen Dissociationskoëffizient haben, das Quecksilbercyanid aber einen davon ganz erheblich abweichenden. Es ist in der That bekannt, wie wenig beständig die alkalischen Cyanide im Vergleiche zum Quecksilbercyanid sind. Wenn das Cyankalium bei seiner Auflösung in Wasser gar keine Dissociation erlitte, so würde seine Verbindungswärme nach der Theorie des Vf's. etwa 90,6 cal betragen.

Für die Carbonate giebt der Vf. folgende Zusammenstellung:

	ber.	gef.
Natriumcarbonat . .	175,6 cal	175,6 cal
Ammoniumcarbonat .	128,6	121,6 .

Die Zahl 128,6 cal entspricht der Verbindungswärme des gelösten Ammoniumcarbonates, wenn dieses Salz sich in Wasser nicht dissociierte; da aber die Lösung eine gewisse Menge freie Kohlensäure und freies Ammoniak enthält, so folgt, daſs die durch den Versuch gefundene Verbindungswärme geringer sein muſs. Dies steht im Einklange mit den kalorimetrischen Bestimmungen von BERTHELOT, nach denen das Kalium- und Natriumcarbonat gegen Wasser sehr beständig sind, während beim Ammoniumcarbonat nur ein Teil des Ammoniaks und der Kohlensäure in der Lösung zu neutralem Carbonat verbunden sind.

Für die Phenate giebt der Vf. folgende Zusammenstellung:

	ber.	gef.
Natriumphenat . .	85,1 cal	85,0 cal
Ammoniumphenat .	61,6	57,5
Calciumphenat . . .	165,4	164,9 .

Hiernach muſs das Ammoniumphenat den gröſsten Dissociationskoëffizient haben, was

auch in der That der Fall ist. Die thermischen Anomalien, welche man bei der Bildung des Ammoniumphenates beobachtet, scheinen darin begründet zu sein, daſs dieses Salz sich in Wasser zum Teil dissociiert.

Endlich hat man für die ameisensauren Salze:

	ber.	gef.
Natriumformiat . .	91,1 cal	91,0 cal
Ammoniumformiat	67,6	67,4
Calciumformiat . . .	177,4	177,4
Strontiumformiat . .	185,4	185,2
Manganformiat . . .	117,8	116,2
Zinkformiat	102,6	{ 96,8* 101,8
Bleiformiat	68,2	66,6 .

Nach der Theorie muſs das Bleiformiat den gröſsten und das Natriumformiat den kleinsten Dissociationskoëffizient haben.

Was die Hypochlorite und die Pikrate betrifft, so läſst sich für diese keine Relation feststellen, denn die thermischen Daten sind vollkommen mangelhaft.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich das Vorhandensein einer Relation zwischen den Verbindungswärmen und den Dissociationskoëffizienten der löslichen Salze. Man kann diese benutzen, um vorauszusagen, ob ein Salz bei seiner Auflösung in Wasser sich dissociieren wird oder nicht, und weiter noch, um bis zu einem gewissen Grade die Dissociation zu messen. Der Vf. wird später auf diesen Gegenstand zurückkommen.

In bezug auf die im Eingange aufgeworfene Hauptfrage ergiebt sich, daſs das erwähnte Gesetz auch für die schwachen Säuren gilt: die wenigen Ausnahmen, denen man begegnet, sind mehr scheinbar als wirklich. (C. r. **95**. 453—56. [4.*] Sept.)

A. Joannis, *Thermische Untersuchungen über die Verbindungen des Cyans mit den Metallen.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **27**. 482—548; C.-Bl. 1881. 451. 516. 597; 1882. 275. 277. 278.)

4. Organische Chemie.

Adolf Baeyer, Über die *Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen.* (Vgl. **80**. 403). — 1. Über das *p-Kresolphtaleïnanhydrid* von **V. Drewsen**. Dessen Umwandlung in das p-Kresolphtalinanhydrid. Seine Spaltungsprodukte beim Schmelzen mit Kalihydrat, und das Kondensationsprodukt durch Schwefelsäure.

2. Über das *Phenolphtaleïnanhydrid und die Konstitution des Fluoresceïns* von **Adolf Baeyer**. (Lieb. Ann. **212**. 340—53. München.)

Francis R. Japp und **H. H. Robinson**, Über die *Konstitution des Amarins und Lophins.* (Journ. Chem. Soc. **41**. 323—29; C.-Bl. 1882. 487.)

Br. Radziszewski, Über die *Konstitution des Lophins und verwandter Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1493—96. 10. Juli. [15. Juni.] Lemberg.)

E. Burcker, *Synthese von Säuren, Ketonen, Aldehyden und Glykolen aus der aromatischen Reihe.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **27**. 433—82. Aug.; C.-Bl. 1881. 161; 1882. 222.)

E. Erlenmeyer und **A. Lipp**, Über *künstliches Tyrosin.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1544 bis 1545. 10. [3.] Juli.)

V. Alexejeff, Über die *Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet.* Die Salicylsäure, welche an sich in Wasser verhältnismäſsig schwer löslich ist, löst sich, wenn sie mit Wasser in einem geschlossenen Rohre wenig über 100° erhitzt wird, in allen Verhältnissen. Einige dieser Lösungen scheiden beim Erkalten Krystalle, andere (mit einem Gehalte von 4,57—61,2 p. c.) flüssige Säure aus, welche sich wie Öltropfen abscheidet. Richtiger muſs man sagen, daſs diese Lösungen beim Erkalten in eine Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche die obere Schicht bildet, und in eine Lösung von Wasser in flüssiger Salicylsäure, welche die untere, stark Licht brechende Schicht bildet, zerfallen. Hierüber finden sich im Originale genaue Zahlenangaben. (Journ. prakt. Chem. **25**. 518 bis 520. Mitte Juli.)

A. Klepl, Über *zwei Anhydride der p-Oxybenzoësäure.* Die p-Oxybenzoësäure zersetzt sich beim Destillieren nur etwa zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure; im übrigen entstehen Anhydride und Wasser, sowie ein Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$

---

* Man fand zuerst für die Verbindungswärme des gelösten Zinkformiates 96,8 cal. Bei einer Wiederholung der kalorimetrischen Bestimmung mit gröſserer Sorgfalt ergab sich 101,8 cal. Nur die letzte Ziffer nähert sich der berechneten.

Vermeidet man Überhitzung und unterbricht die Destillation, sobald der Rückstand fest geworden, so hinterbleibt ein Gemenge zweier Anhydride, von denen das eine in absolutem Alkohol löslich, das andere darin unlöslich ist; letzteres wird vorwiegend gebildet. Es ist ein amorphes weifses Pulver von der Zusammensetzung $C_7H_4O_2$. Das andere, in Alkohol lösliche scheidet sich beim Abkühlen ebenfalls als weifses, kaum mikrokrystallinisches Pulver ab; seine Zusammensetzung ist $C_{21}H_{14}O_7$; es ist also entstanden aus 3 Mol. p-Oxybenzoësäure durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser. Es bildet die Acetylverbindung $C_{21}H_{13}O_7.C_2H_3O$. (Journ. prakt. Chem. **25.** 525—26. Mitte Juli. Leipzig.)

R. W. Mahon, *Derivate der p-Oxy-m-Toluylsäure.* Diese Säure wurde einerseits von Tiemann und Schotten (Ber. Chem. Ges. **11.** 767) und andererseits durch Remsen und Iles (Amer. Chem. Journ. **1.** 32) erhalten. Sie besitzt die Struktur:

$$C_6H_3(OH)^1(CH_3)^2(COOH)^4.$$

Sie wird sehr leicht nach der von Remsen und Iles gegebenen Vorschrift gewonnen, nämlich durch Oxydation von α-Xylolsulfamid und Schmelzen der dadurch entstehenden Sulfamintoluylsäure mit Kaliumhydroxyd.

Der Vf. hat eine gröfsere Menge davon hergestellt und einige ihrer Derivate näher untersucht. Die Säure selbst krystallisiert in schönen langen, farblosen, der Salicylsäure ähnlichen Nadeln. Sie enthält $^1/_2$ Mol. Krystallwasser und schmilzt nach dem Trocknen bei 120° bei 174,5° (korr.). Sie wurde mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure erhitzt, in der Absicht, sie in ein Nitroderivat umzuwandeln. Wenn dies gelingen soll, so mufs man folgendermafsen verfahren: Nicht mehr als 1 g darf auf einmal angewendet werden und das Kochen mufs man so lange fortsetzen, bis die Säure vollständig gelöst ist. Hierauf wird schnell mit Wasser verdünnt und rasch abgekühlt. Auf solche Weise erhält man feine, glänzende, gelbe Nadeln, welche aufserordentlich leicht löslich in Alkohol sind, besonders in der Wärme, und damit eine gelbe Lösung geben; der Schmelzp. liegt bei 86—87° (korr.). Das Calciumsalz dieser *Nitrooxytoluylsäure*, $(C_6H_2.OH.CH_3.NO_2.CO_2)_2Ca + 4H_2O$ bildet goldgelbe, das ebenso zusammengesetzte Bariumsalz orangegelbe Nadeln. Wird die Nitrosäure in Wasser erhitzt, so löst sie sich zum Teil auf, ein anderer Teil bildet ein braungelbes, schwer lösliches Öl, welches beim Abkühlen zu einer festen gelben Masse erstarrt. Der Vf. glaubte anfänglich, dafs die Nitrosäure aus zwei verschiedenen Produkten besteht, doch zeigte sich, dafs das Öl mit den Krystallen identisch war. Beide lösen sich in Ammoniak zu einer gelben Flüssigkeit, welche das Ammoniumsalz der Nitrosäure ist; mit kaustischem Natron versetzt, entwickelt diese Lösung Ammoniak; durch Chlorwasserstoffsäure wird die Nitrosäure wieder ausgefällt. Dieses Ammoniumsalz krystallisiert aus der Lösung in feinen gelben Nadeln, welche durch Wasserentziehung orangefarbig werden und beim Erhitzen explodieren. Das Natriumsalz krystallisiert ebenfalls in feinen orangefarbenen, beim Erhitzen rot werdenden Nadeln, welche ebenfalls explosiv sind. Beide Salze sind löslich in Wasser. Wenn die Nitrosäure durch eine stärkere Säure aus der Lösung ihrer Salze abgeschieden wird, so ist sie rein weifs, wird aber bald gelb. Alle Salze, sowie auch die Säure selbst, haben ein starkes Färbevermögen. (Amer. Chem. Journ. **4.** 186—88. Juli. [Mai.] John's Hopkins Univ.)

J. Lewkowitsch, *Darstellung rechtsdrehender Mandelsäure aus inaktiver Mandelsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1505—7. 10. Juli. [26. Juni.] Berlin.)

C. Graebe und **H. Schmalzigaug,** Über *Diphtalyl.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1673 bis 1675. 24. [11.] Juli. Genf.)

Bruno Beyer, *Derivate der Isophtalsäure.* Der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung war der, aus der bereits bekannten Nitro-, resp. Amidoisophtalsäure mittels der Diazoverbindung die betreffende Oxysäure zu gewinnen, um so die Reihe zu bestimmen, welcher jene angehören. Ferner sollte versucht werden, die isomere Nitro- und Amidoisophtalsäure darzustellen, und schliefslich von den Diazoverbindungen ausgehend, durch Einwirkung rauchender Halogenwasserstoffsäuren und anderer Agenzien die betreffenden durch Halogene u. a. m. substituierten Isophtalsäuren zu bereiten und auf ihr Verhalten zu prüfen.

Zur Darstellung der Isophtalsäure diente das von R. Fittig (Ann. **153.** 268) angegebene Verfahren, nämlich Oxydation von Steinkohlenteerxylol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und Trennung des erhaltenen Gemisches der Terephtalsäure mit Hilfe der Barytsalze. Die so erhaltene Isophtalsäure wurde dann nach Vorschrift von Henry E. Storrs und R. Fittig (Ann. **153.** 285) mit rauchender Salpetersäure in Nitroisophtalsäure, und diese durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure ebenfalls nach Henry E. Storrs und R. Fittig in Amidoisophtalsäure umgewandelt. Von beiden wurde eine grofse Reihe von Salzen dargestellt, welche Vf. analysiert hat und deren Eigenschaften er ausführlich angiebt. Die Nitroisophtalsäure gehört der sogen. γ-Reihe an, wie durch ihre Überführung in die zugehörige Oxysäure nachgewiesen ist.

Diese γ-Nitroisophtalsäure (vom Schmelzp. 249°) krystallisiert mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, löst sich in 685 Tln. Wasser von 15° und in 1,23 Tln. Wasser von 90°. Ihr Methyläther schmilzt bei 121,5° (der Äthyläther bei 83,5°). Die γ-Amidoisophtalsäure krystallisiert mit 2 Mol. Wasser; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rotbraun gefärbt. Sie löst sich in 962 Tln. Wasser von 15° und in 108,2 Tln. Wasser von 99°; ihr Äthyläther schmilzt bei 118°, der Methyläther bei 176°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure in der Kälte geht die Amidosäure in eine wohl charakterisierte Diazoverbindung über, welche durch Zersetzen mit Wasser die γ-Oxyisophtalsäure liefert. γ-Chlorisophtalsäure bildet sich durch Behandeln dieser Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure. Sie krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, löst sich in 3450 Tln. Wasser von 15° und schmilzt bei 278°, der Äthyläther bei 45°. — Die Oxyisophtalsäure, welche durch Zersetzen der salzsauren Diazoisophtalsäure mit viel heifsem Wasser erhalten wird, ist identisch mit der γ-Oxyisophtalsäure von K. Heine und H. Lönnies (Schmelzp. 285°, Schmelzp. des Äthyläthers 103°, des Methyläthers 160°; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sehr schwache, gelbliche Färbung). Die Säure löst sich in 1720 Tln. Wasser von 15° und in 5,4 Tln. Wasser von 99°. (Journ. prakt. Chem. **25**. 465—517. Mitte Juli [März.] Leipzig, Kolbe's Lab.)

A. Rosenstiehl und **M. Gerber**, Über die *Bedingungen der Bildung der Rosaniline.* In bezug auf ihre Fähigkeit, Rosaniline zu bilden, kann man die von den Vffn. untersuchten Basen in drei Klassen teilen. Zur ersten Klasse gehören das p-Toluidin, das α-m-Xylidin und das Mesidin. Werden diese Basen für sich oder zu zwei und zwei mit Arsensäure erhitzt, so liefern sie keine Spur eines roten Farbstoffes; mischt man sie aber mit den Basen der zweiten Klasse, so erhält man die normalen Bedingungen für die industrielle Rosanilinfabrikation. Es ist bemerkenswert, dafs diese drei Basen ihre eine Gruppe CH_3 in der Parastellung enthalten. Diese Gruppe ist es, welche den zur Verbindung der drei aromatischen Aminreste und zur Bildung der charakteristischen Triphenylmethangruppe nötigen Kohlenstoff liefert. Zur zweiten Klasse gehören das Anilin, o-Toluidin und das γ-m-Xylidin. Sie liefern weder allein, noch miteinander gemischt, beim Erhitzen mit Arsensäure Fuchsin. Gleichwohl mufs für das o-Toluidin eine Ausnahme gemacht werden, weil es nicht so bestimmte Resultate giebt, wie die anderen Amine dieser Klasse.

Rosenstiehl hat bereits vor 12 Jahren gezeigt, dafs das o-Toluidin sowohl für sich als mit Anilin gemischt einen dem Fuchsin analogen Körper, wenngleich in geringerer Menge, liefert. Da die Arbeiten von E. und O. Fischer dem widersprechen, so haben die Vff. jene älteren Versuche wiederholt unter Benutzung aller neuen Hilfsmittel. So sorgfältig auch das o-Toluidin gereinigt wurde, so erhielt man doch immer wahrnehmbare Mengen von Fuchsin. Man kann hieraus schliefsen, dafs entweder das o-Toluidin mit grofser Hartnäckigkeit kleine Mengen von p-Toluidin oder α-m-Xylidin zurückhält, und dafs die Einwirkung der Arsensäure das empfindlichste Reagens zur Nachweisung geringer Spuren dieses Körpers ist, oder dafs bei der hohen Temperatur, welche man anwenden mufs, partielle intermolekulare Umsetzungen stattfinden. Trotzdem ordnen die Vff. das o-Toluidin, weil die Ausbeute immer nur sehr geringfügig ist, der zweiten Klasse unter. Zur dritten Klasse rechnen die Amine, welche kein Fuchsin erzeugen, weder für sich, noch im Gemenge mit den Basen der beiden ersten Klassen. Hierher gehört das m-Toluidin und das symmetrische Xylidin.

Bis jetzt sind also mindestens sechs verschiedene, isomere oder homologe Rosaniline bekannt, und die Vff. bestätigen die von E. und O. Fischer gezogenen Schlufsfolgerungen, dafs zu den normalen Bedingungen der industriellen Fuchsinbereitung eine Base aus der Klasse der Paraderivate gehört. (C. r. **95**. 238—39. [31.*] Juli.)

F. Herold, Über einige *Derivate des o-Anisidins.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1684 bis 1687. 24. [11.] Juli. Freiburg.)

Carl Zulkowsky, Über die *Bestandteile des Corallins* (Schlufs von **80**. 474). Vf. beschreibt die Einwirkung von Brom auf Aurin und Methylaurin, von Ätzkali und Wasser auf Methylaurin, ferner Untersuchungen über die Natur des sogen. oxydierten Aurins. (Monatsh. f. Chem. **3**. 465—85. 12. Aug. [15. Juni.])

O. Fischer und **Ch. Rudolph**, Über eine *neue Klasse von Farbstoffen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1500—5. 10. Juli. [27. Juni.] München und Höchst a. M.)

J. v. Hoermann, Über *neue Farbstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1541—44. 10. [1.] Juli. Blaufarbenwerk Marienberg bei Bensheim.)

R. Behrend, Über *Dimethylsulfaminsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1613—14. 24. [5.] Juli. Leipzig.)

E. Lippmann und **F. Fleissner**, Über die *Axyline*, eine homologe Reihe stickstoffhaltiger Basen. Eine wiederholte Untersuchung der vor einiger Zeit von Lippmann und Lange (**81**. 52) durch Einleiten von Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Dimethyl-

anilin erhaltenen ziegelroten Krystalle liefs die dort aufgestellte Formel derselben als fraglich erscheinen. Die Vff. nehmen im Molekül dieser Verbindung die Gruppe =N—N=, welche als vierwertig in den Bezolkern eingetreten ist, an, während die Azoverbindungen durch die zweiwertige Gruppe —N=N— charakterisiert sind. Die roten Krystalle sind der Repräsentant einer neuen Reihe homologer Verbindungen von der allgemeinen Formel $R_2N—C_6H_3N—N=C_6H_3—NR_2$, wo R irgend einen Alkylrest bedeutet. Bisher wurden nur tertiäre Azyline der aromatischen Reihe dargestellt, ob nun solche der Fettsäurereihe darstellbar sind, ob diese Reaktion auch bei sekundären Aminen anwendbar erscheint, soll unseren weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die so erhaltenen Verbindungen sind rote, krystallinische, in Wasser unlösliche, in Salzsäure mit schön purpurroter, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösliche Farbstoffe. Bei Zusatz von viel Wasser wird aus letzterem Lösungsmittel der rote Farbstoff amorph ausgefällt. Aus Benzol, Alkohol kann man durch Umkrystallisieren Individuen von ziemlicher Gröfse erhalten. Benzotrichlorid, Benzoylchlorid bewirken wie Essigsäure Grünfärbung. Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen steigen mit fallendem Molekulargewicht, so dafs das erste Glied der Reihe, das Dimethylanilinazylin, den höchsten Schmelzpunkt der Reihe, 266° C., zeigt. Ausnahme hiervon bildet die Propylverbindung, welche niedriger schmilzt als die Butyl- und Amylverbindungen. Mit den Chloriden von Platin, Gold, Eisen, Zink, Kobalt etc. gelang es, eine Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche durch Farbe, Glanz der Cantharidenflügeldecken ausgezeichnet sind. In neutraler Lösung sind dieselben unbeständig, in salzsaurer hingegen haltbar. Mit Zinnchlorür erhält man farblose, unbeständige Hydroverbindungen, ebenso wirkt rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Die Platinsalze dieser wasserstoffreicheren Verbindungen sind dagegen krystallisierbar. Durch Mineralsäuren werden die Azyline mehr oder weniger leicht zersetzt und zwar, wie es scheint, unter Austritt von Ammoniak, auf welche Veränderungen wir zurückkommen werden. Mit Pikrinsäure erhält man eine Reihe schwer löslicher krystallinischer Pikrate. Die Halogene, Brom, Jod wirken sehr leicht substituierend ein, die so erhaltenen Abkömmlinge zeichnen sich, wie ihre Platinsalze, durch besonderes Krystallisationsvermögen, Glanz etc. aus. Die Alkyljodide, wie z. B. Jodmethyl verbinden sich schon bei 100° C. zu Ammoniumverbindungen, deren Platinsalze noch näher untersucht werden sollen. Endlich werden bei Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoverbindungen gebildet, welche mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANN'sche Farbenreaktion lebhaft zeigen, wodurch der tertiäre Charakter dieser Verbindungen an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die bisher erhaltenen Azyline sind folgende: *Dimethylanilinazylin:*

$$(CH_3)_2N—C_6H_3=N—N=C_6H_3—N(CH_3)$$

aus Stickoxyd und Dimethylanilin. (Daneben bilden sich bei längerem Einleiten noch Tetramethyldiphenyldiamin und ein blauer Farbstoff [a. a. O.], Verbindungen, deren Struktur noch genauer festgestellt werden soll.) *Diäthylanilinazylin* $C_{20}H_{26}N_4$ aus Diäthylanilin und NO. *Dipropylanilinazylin* $C_{24}H_{34}N_4$ aus Dipropylanilin und NO; *Dibutylanilinazylin* $C_{28}H_{42}N_4$ aus Dibutylanilin; *Diamylanilinazylin* $C_{32}H_{50}N_4$ aus Diamylanilin. (Monatsh. f. Chem. **3.** 705—14. 1. Sept. [20. Juli] Wien.)

Emil Fischer, Über die *Hydrazinverbindungen.* III. Abhandlung. 1. *Sulfoharnstoffe des Phenylhydrazins* von EMIL FISCHER und EMIL BESTHORN. Diphenylsulfocarbazon $CS<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=N—C_6H_5}{NH—NH—C_6H_5}$. Oxydation und Reduktion desselben. Phenylsulfosemicarbazid. Phenylsulfocarbizin und Derivate desselben. — II. *Hydrazinbenzoësäuren.* o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid. p-Hydrazinbenzoësäure. — 3. III. o-*Tolylhydrazin* von MAGNUS BÖSLER $C_7H_7N_2H_3$. Das Hydrochlorat und Nitrat desselben. (LIEB. Ann. **212.** 316—339. München.)

R. W. Mahon, Über die *Benzoylderivate der Xylolsulfamide.* Durch die Untersuchungen von REMSEN und ILES (Amer. Chem. Journ. **1.** 32) und JACOBSEN (Ber. Chem. Ges. **10.** 1009) ist erwiesen, dafs dem α- und dem β-Sulfamid des m-Xylols die Formel $C_6H_3(SO_2NH_2)^1(CH_3)^2(CH_3)^4$, bezw. $C_6H_3(SO_2NH_2)^1(CH_3)^2(CH_3)^6$ zukommt. Da in dem β-Amid beide Methylgruppen in bezug auf die Sulfamidgruppe in der Orthostellung enthalten sind, so ist das Verhalten desselben zu oxydierenden Körpern von besonderem Interesse. Entsprechend der von REMSEN aufgestellten Regel sollte es scheinen, dafs beide Methylgruppen gegen die Oxydation durch saure Agenzien geschützt sind. Indessen hat JACOBSEN (Ber. Chem. Ges. **11.** 893) gezeigt, dafs dieses Amid sich gegen Chromsäuremischung ebenso verhält wie das α-Amid, indem es eine einbasische Säure giebt. REMSEN (Amer. Chem Journ. **1.** 32) hat dagegen den von JACOBSEN beigebrachten Beweis nicht für streng richtig gehalten. Eine Wiederholung der Versuche erschien demnach erwünscht. Die Trennung des α-Amids durch Krystallisation ist aufserordentlich schwierig und wenig lohnend. Der Vf. versuchte demnach die Trennung mittels der Benzoylderivate.

Da WOLKOW (Zeitschr. f. Chem. N. F. **6.** 577) gezeigt hat, dafs die Benzoylderivate der Toluolsulfamide deutlich saure Eigenschaften besitzen, so war zu hoffen, dafs die entsprechenden Derivate des Xylols Salze bilden würden, welche man durch Krystallisation trennen könnte. Die gemischten Amide wurden zu diesem Zweck mit Benzoylchlorid im molekularen Verhältnis gemischt und im Ölbade auf 150—160° erhitzt, bis kein Gas mehr entwickelt wurde. Der schwarze Rückstand in der Flasche war löslich in Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol. Durch Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol konnten farblose Nadeln erhalten werden vom Schmelzpunkt 149—151° (unkorr.). Dieses umkrystallisierte Produkt gab beim Erhitzen mit alkoholischem Kali nur α-Xylolsulfamid. Es löst sich ebenfalls leicht in Ammoniak und kann aus der Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden werden. Zu einer anderen Menge der ammoniakalischen Lösung wurde nach dem Austreiben des überschüssigen Ammoniaks Chlorbarium gesetzt, wodurch ein weifser krystallinischer Niederschlag entstand, welcher das Bariumsalz war. Dasselbe krystallisiert in feinen farblosen Nadeln und ist schwer löslich in Wasser. Das Calciumsalz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser ebenfalls in feinen farblosen Nadeln und ist schwer löslich in Wasser. Die Löslichkeit beider Salze ist etwa gleich grofs. Das Calciumsalz ist löslich in Alkohol und Äther. Diese Versuche ergeben, dafs durch Erhitzen des α-Amids mit Benzoylchlorid ein gemischtes Amid erhalten wird, in welchem ein Atom Wasserstoff in der Amidogruppe durch Benzoyl ersetzt ist, und das andere Atom Wasserstoff saure Eigenschaften besitzt.

Wenn eine Mischung von α- und β-Amid, welche reich an letzterem ist, mit Benzoylchlorid erhitzt und das Produkt in Ammoniak gelöst wird, so scheidet sich auf nachträglichem Zusatz von Salzsäure eine gummiartige Masse aus, deren gummiartiger Charakter um so mehr hervortritt, je gröfser die Menge des β-Amids war. Aus einer solchen Masse konnte das α-Benzoylamid als gut krystallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 149—151° erhalten werden. Nach der Entfernung desselben aus der alkoholischen Lösung konnte durch allmähliches Eindampfen derselben bis zur Trockne, die successive Abscheidung eines Öles bewirkt werden, welches beim Abkühlen zu einer braungelben gummiartigen Masse erstarrt, welche noch Krystalle des α-Benzoylamids eingeschlossen enthält. Hieraus ersieht man, dafs wenn Benzoylchlorid auf eine Mischung des Xylol-α- und β-sulfamids einwirkt, zwei Produkte entstehen, nämlich α-Benzoylamid und ein Öl, welches in Alkohol leichter löslich ist als jenes und welches, wie die folgenden Versuche erwiesen haben, das β-Benzoylamid ist. Es ist leicht löslich in Ammoniak oder in Alkalicarbonat, und scheidet sich aus einer solchen Lösung durch Zusatz von Salzsäure als Öl ab. Wird es in Wasser mit pulverisiertem Kalkspat erhitzt und filtriert, so erhält man aus der Lösung auf Zusatz von Salzsäure das ursprüngliche Öl wieder; auf ähnliche Weise wurde ein Bariumsalz mittels Bariumcarbonat gewonnen. Das Öl, sowohl das ursprüngliche, als das nach der Behandlung mit Kalkspat erhaltene, besitzt die Fähigkeit, Krystalle des α-Amids zu lösen und einen Teil derselben beim Abkühlen wieder auszuscheiden. Eine Portion dieses Öles, welches anscheinend keine krystallinische Substanz enthielt, wurde mehrere Tage lang über Schwefelsäure stehen gelassen, worauf eine beträchtliche Krystallkruste sich abschied. Nach diesen Erfahrungen erhitzte der Vf. seinen ganzen noch vorhandenen Vorrat des Xylol-α- und β-Sulfamids mit Benzoylchlorid auf 150—160° und erhielt durch weitere Verarbeitung das β-Benzoylamid im Zustande hoher Reinheit. Dasselbe wurde mit Kalkspat erhitzt und die Lösung eingedampft, wobei man ein öliges gummiartiges Kalksalz erhielt, innerhalb dessen sich eine gewisse Menge Krystalle des α-Kalksalzes abgeschieden hatten. Man löste die ölige Substanz in Wasser und schied durch Znsatz von Salzsäure das β-Benzoylamid wieder ab. Durch weiteres Erhitzen in Wasser wurden abermals Krystalle abgeschieden und durch mehrmalige Wiederholung das Amid wieder vollständig gereinigt. (Amer. Chem. Journ. **4.** 192—197. Juli [Mai] JOHN's HOPKINS University.)

Chase Palmer, *Oxydation von m-Toluolsulfamid.* Es ist früher wiederholt gezeigt worden, dafs oxydierbare Gruppen, welche sich in bezug auf negative Gruppen im Benzolkern in der Metastellung befinden, anscheinend mit derselben Leichtigkeit in Carboxyl umgewandelt werden, als ähnliche Gruppen in der Parastellung; indes ist dabei zu beachten, dafs in den betreffenden Fällen der Einflufs der negativen Gruppen bis zu einem gewissen Grade durch die Gegenwart von Orthogruppen beeinträchtigt war. Da mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit gezeigt wurde, dafs saure Oxydationsmittel die Paragruppen umzuwandeln streben und die Orthogruppen unverändert lassen, und dafs alkalische Oxydationsmittel im Gegenteil gern die Orthogruppen umwandeln und die Paragruppen unverändert lassen, so bleibt zu bestimmen übrig, ob die Metagruppen mehr den Ortho- oder mehr den Paragruppen in ihrem Verhalten gegen oxydierende Agenzien ähneln. Zu diesem Zwecke wurde eine Untersuchung des Amids der m-Toluolsulfonsäure unternommen. Die Säure wurde nach Angabe von HÜBNER und MÜLLER

(Ann. **169**. 47) durch Einführung einer Sulfogruppe in Orthobromtoluol und darauffolgende Substituierung von Wasserstoff für Brom dargestellt. Ein Teil Orthobromtoluol (bezogen von KAHLBAUM; noch etwas von der Paraverbindung enthaltend) wurde allmählich zu 3 Tln. rauchender Schwefelsäure hinzugesetzt. Das Calciumsalz der entstandenen Sulfonsäure wurde dann in das Natriumsalz umgewandelt, und die Lösung des letzteren mit Natriumamalgam zehn Tage lang in Berührung gelassen, indem man, sobald die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört hatte, immer wieder frisches Natriumamalgam hinzusetzte. Das in Lösung befindliche organische Salz war frei von Brom. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und konzentriert, wobei eine große Menge von Natriumsulfat auskrystallisierte. Nachdem soviel wie möglich von dem letzteren beseitigt war, dampfte man die letzte Mutterlauge zur Trockne. Der trockne Rückstand wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt und das so erhaltene Chlorid mit konzentriertem, wässerigem Ammoniak gekocht. Hierauf extrahierte man das Sulfamid mit Äther und reinigte es durch wiederholte Krystallisation aus Wasser. Das Produkt enthielt eine nicht unbedeutende Menge von o-Toluolsulfamid, dessen Gegenwart sich leicht dadurch erklärt, daß das angewendete Bromtoluol eine gewisse Menge von der Paraverbindung enthielt. Wenn Schwefelsäure auf p-Bromtoluol einwirkt, so enthält das gebildete Produkt die Sulfogruppe in Beziehung zum Methyl in der Orthostellung, so daß, wenn das Brom beseitigt ist, das Produkt o-Toluolsulfamid sein muß. Das m-Amid hat nach der Reinigung die von HÜBNER und MÜLLER (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 90—91°.

Um nun die Einwirkung eines oxydierenden Mittels in alkalischer Lösung zu studieren, wurden 5 g reines m-Toluolsulfamid und 20 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser gelöst und die Lösung schwach alkalisch gemacht. Das Ganze wurde dann im Wasserbade ungefähr 20 Stunden lang erhitzt. Sobald keine Einwirkung mehr stattfand, wurde der Überschuß des Permanganates durch einige Tropfen einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure beseitigt. Das niedergeschlagene Manganhydroxyd wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Beim Abkühlen krystallisierte eine Säure aus. Diese zeigte nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 235° (unkorr.); sie erlitt aber dabei zugleich eine teilweise Zersetzung. Das Bariumsalz, durch Einwirkung von Bariumcarbonat erhalten, krystallisierte aus der konzentrierten wässerigen Lösung und gab bei der Analyse die Formel:

$$(C_6H_4.SO_2.NH_2.CO_2)_2Ba + 4H_2O.$$

Die so erhaltene Säure ist identisch mit der zuerst von LIMPRICHT und USLAR (Ann. **106**. 27) und später von ENGELHARDT (Journ. prakt. Chem. **75**. 363) beschriebenen *Sulfobenzaminsäure*.

Jene erhielten sie durch Erhitzen von Sulfobenzamid, $C_6H_4.SO_2NH_2.CONH_2$, oder Ammoniumäthylsulfobenzoat mit Kaliumhydroxyd und durch Erhitzen der Verbindung $C_7N_2H_6SO_2$ (erhalten aus Sulfobenzamid durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid) mit Kaliumhydroxyd. ENGELHARDT stellte die Säure durch Behandlung von Benzonitril mit Schwefelsäureanhydrid dar. Die Identität der obigen Säure mit der Sulfobenzaminsäure wurde durch direkte Vergleichung mit der nach der Methode von LIMPRICHT und USLAR dargestellten Säure bewiesen. Beide glichen einander vollständig. Infolge ihrer Entstehung ist jene als m-Sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4.SO_2NH_2.CO_2H$, zu betrachten. Der Name Sulfobenzaminsäure ist inkorrekt, da er nur einer Substanz zukommen kann, in welcher die Amidgruppe in der Carboxylgruppe steht, $C_6H_4.SO_2OH.CONH_2$. Das meiste Interesse bei diesen Oxydationsversuchen knüpft sich an die Thatsache, daß die Einwirkung nicht gleich von statten geht. Die Oxydation des o-Toluolsulfamides mit Permanganat erfolgt sehr leicht, die des p-Amides ziemlich schwer. Soviel sich beurteilen läßt, verlangt die Oxydation einer gegebenen Menge von m-Amid ungefähr dieselbe Zeit, als die gleiche Menge des p-Amides unter sonst gleichen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen, dagegen eine viel längere Zeit, als das o-Amid.

Um nun auch die Oxydation in saurer Lösung zu studieren, wurden 5 g reines m-Toluolsulfamid mit 15 g Kaliumdichromat und 20 g konzentrierter Schwefelsäure verdünnt mit ihrem dreifachen Volum Wasser gemischt und die Mischung im Wasserbade eine Stunde erhitzt, worauf die Einwirkung vollendet war. In der Lösung fand sich ein krystallisiertes Produkt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Abkühlen wurde die entstandene Säure abfiltriert und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Wie zu erwarten war, erwies sich dieselbe als identisch mit der oben beschriebenen m-Sulfaminbenzoësäure. Hiernach verhält sich das m-Toluolsulfamid, sowohl gegen alkalische, als auch gegen sauere Oxydationsmittel, ebenso wie das p-Amid, und verschieden von dem o-Amid. Ob dies für alle Metaverbindungen gilt, läßt sich nicht sagen, aber auf grund der Thatsache, daß alle Paraverbindungen sich zu Oxydationsmitteln gleich verhalten, und daß das, was für eine Orthoverbindung gilt, auch für andere richtig ist, läßt sich

mit Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs die Metaverbindungen in ihrem Verhalten zu Oxydationsmitteln den Para- und nicht den Orthoverbindungen gleichgestellt werden müssen. (Amer. Chem. Journ. **4.** 142—45. Juni.)

R. Behrend, Über *substituierte Sulfamide und Amidosulfurylchloride.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1610—13. 24. [5.] Juli. Leipzig.)

N. Menschutkin, Über die *Bildung und Zersetzung des Acetanilids.* Das Acetanilid entsteht aus Anilin und Essigsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5H_2N + C_2H_4O_2 = C_6H_5(C_2H_3O)HN + H_2O.$$

Der Vf. hat diese Reaktion mittels derjenigen Methode studiert, welche ihm bei seinen Untersuchungen über den Einflufs der Isomerie der Alkohole und der Säuren bei der Ätherifikation gedient hat. Gemenge von Anilin und Essigsäure in molekularen Mengen wurden in geschlossenen Gefäfsen in einem Glycerinbade eine bestimmte Zeit lang auf eine konstante Temperatur erhitzt und dann analysiert. Die Bestimmung des nicht umgewandelten Anilinacetates geschah durch volumetrische Bestimmung der Essigsäure mittels Barytwasser bei Gegenwart von Phenolphtaleïn. Die Versuche ergaben, dafs der Baryt das Anilin aus seinen Salzen vollständig verdrängt; der erste überschüssige Tropfen Barytwasser bringt die Alkalifärbung des Phenolphtaleïns hervor, was durch das Anilin in keiner Weise geschieht. Die successive Umwandlung des Anilins in Acetanilid unter Anwendung molekularer Mengen von Allylen und Essigsäure erfolgte bei verlängerter Einwirkung in folgenden prozentischen Mengen:

1 St.	2 St.	4 St.	8 St.	24 St.	48 St.	120 St.
58,28	65,86	73,61	77,30	79,17	79,77	79,68.

In der ersten Stunde bildet sich also die gröfste Menge Acetanilid, dann verlangsamt sich die Reaktion beträchtlich und nach Verlauf von 24 Stunden wird sie gleich Null. Die graphische Darstellung dieser Resultate würde eine Kurve derselben Gestalt geben wie die, welche die Bildung der Äther aus Alkohol und Säure darstellt. Die folgenden Versuche zeigen den Verlauf der Reaktion innerhalb der ersten Stunde:

1 Min.	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.
1,84	4,85	7,77	10,14	12,30	25,36	34,71	47,70	51,76.

Die Verteilung der Geschwindigkeit ist auch hier dieselbe, denn in der ersten halben Stunde werden 47,70 und in der zweiten nur 10,58 p. c., in den ersten 15 Minuten 34,71 und in den zweiten 15 Minuten nur 13,99 p. c. gebildet. Hiernach sollte man meinen, dafs die Bildung des Acetanilids am lebhaftesten in der ersten Minute sein müfste; dies ist aber nicht der Fall: die zweite und dritte Minute zeigen erst das Maximum. Man erkennt hieraus eine Beschleunigung im Anfange der Reaktion, ähnlich der, welche Berthelot und Péan de Saint-Gilles bei ihren Untersuchungen über die Ätherifikation beobachtet haben.

Diese Resultate können als Typus für die bei anderen Temperaturen erhaltenen gelten. Die Verteilung der Geschwindigkeit der Acetanilidbildung ergiebt in allen Fällen das gleiche Bild. Der Vf. beschränkt sich darauf, einige Angaben über den Einflufs der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu geben. Die Einwirkung der Essigsäure auf das Anilin beginnt bei gewöhnlicher Temperatur: in 137 Tagen wurden 43,77 p. c. Acetanilid gebildet. Um 12,30 p. c. bei 155° zu bilden, sind nur 5 Minuten, bei 125° 15 Minuten, bei 100° fast eine Stunde und bei gewöhnlicher Temperatur 31 Tage nötig. Andererseits bilden sich während einer Stunde 14,25 p. c. bei 100°, 33,19 p. c. bei 125°, 58,28 p. c. bei 155°. Die Geschwindigkeit der Bildung des Acetanilids bei verschiedenen Temperaturen ist beträchtlich gröfser, als die bei der Ätherifikation beobachtete höchste Geschwindigkeit; alles unter sonst gleichen Bedingungen.

Die Bildung des Acetanilids wird begrenzt durch die umgekehrte Reaktion, nämlich seine Zersetzung durch Wasser, was sich aus den obigen Versuchen mit Bestimmtheit ergiebt. Im Gegensatze zu dem, was Berthelot und Péan de Saint-Gilles über die Ätherifikation festgestellt haben, variiert die Grenze beim Acetanilid mit der Temperatnr. Folgende Grenzwerte wurden beobachtet:

Bei	100°	85,05 p. c.
„	125°	83,11 „
„	135°	82,39 „
„	145°	81,22 „
„	155°	79,68 „ .

Bei der Ätherifikation zeigen die beiden antagonistischen Reaktionen, die Bildung und die Zersetzung der Äther, die gleichen Variationen bei der Temperaturveränderung, und die Grenze bleibt konstant. In dem vorliegenden Falle dagegen ist der Einfluſs der Temperatur auf die Bildung und Zersetzung des Acetanilids verschieden; die Zersetzung durch Wasser nimmt mehr zu, als die Bildung der Verbindung, und demnach sinkt der Grenzwert mit steigender Temperatur.

Die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser konnte wegen der Einwirkung des letzteren auf das Glas, selbst bei Gegenwart von $^1/_{1000}$ Essigsäure nicht studiert werden: von mehreren Dutzend Glasgefäſsen wurden nur zwei während der Erhitzung nicht zersprengt. Die Grenze wurde in diesen Fällen bei 155° gleich 80,25 und 80,43 gefunden.

Über den Einfluſs der chemischen Masse des Anilins und der Essigsäure auf die Bildung des Acetanilids wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt:

1. *Mit überschüssigem Anilin.* Die Zahlen der hier folgenden Tabelle geben die prozentischen Mengen der Essigsäure an, welche bei 155° in Acetanilid übergeführt wurden:

Zahl der Anilinmoleküle für 1 Mol. Essigsäure	15 Min.	1 Stde.	24 Stdn.	Grenze
1	34,71	58,28	79,17	79,68
2	28,71	57,96	91,40	91,65
3	23,45	57,59	94,18	94,61
4	—	52,43	92,53	96,17
8	17,13	43,60	86,23	97,22

Die Grenze steigt um so höher, je mehr überschüssiges Anilin angewendet wird; aber wie bei den Äthern bleibt auch hier die Reaktion stets begrenzt und wird nie total. Am meisten springt in dieser Tabelle die Verminderung der Acetanilidbildung bei Einwirkung von überschüssigem Anilin in die Augen. Man bemerkt diese Verminderung in allen drei Kolumnen: in der ersten tritt sie früher ein als in der dritten. Für ein Gemenge aus gleichen Molekülen gelangt man nach 24 Stunden Erhitzen an die Grenze; das Gemenge dagegen, welches 8 Mol. Anilin für 1 Mol. Essigsäure enthält, bedarf einer längeren Zeit, bis diese Grenze erreicht ist. Hiernach wirkt das Anilin wie ein indifferenter Körper, welcher an der Reaktion keinen Anteil nimmt.

2. *Mit überschüssiger Essigsäure.* Die Zahlen der folgenden Tabelle geben die prozentischen Mengen Anilin an, welche bei 155° in Acetanilid umgewandelt wurden:

Zahl der Essigsäuremoleküle für 1 Mol. Anilin	15 Min.	1 Stde.	24 Stdn.	Grenze
1	34,71	58,28	79,17	79,68
2	57,30	91,38	94,60	96,88
4	78,08	96,64	98,12	99,80

Hiernach steigen die Geschwindigkeiten ebenso wie die Grenzwerte regelmäſsig. Die Reaktion wird bei Anwendung von vier Molekülen Essigsäure total. (C. r. **95.** 241—245. [31.] Juli; Ber. Chem. Ges. **15.** 1615—19. 24. [7.] Juli. Petersburg.)

G. Schultz, Über die *molekulare Umlagerung einiger Hydrazoverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. Ges. **15.** 1539—40. 10. Juli. [19. Juni.] Straſsburg.)

Kleine Mitteilungen.

Modifizierter Hunt-Douglas-Prozeſs zur Kupferextraktion. Bis vor kurzem galt die von HUNT und DOUGLAS herrührende Methode der Kupferextraktion aus Erzen bei gleichzeitiger Gewinnung eines etwaigen Silbergehaltes für die beste bekannte. Ein wesentlicher Vorteil derselben besteht darin, daſs $^2/_3$ des Kupfers als Chlorür extrahiert werden, aus dem eine

gegebene Menge Eisen doppelt soviel Kupfer fällt, wie aus einer Chlorid- oder Sulfatlösung; das andere Drittel Kupfer geht als Chlorid in Lösung. Der Verbrauch an Eisen wird so theoretisch auf $^2/_3$ des bei anderen Prozessen erforderlichen reduziert; in der Praxis ist er indessen noch geringer wegen der Abwesenheit von Eisenoxydsalzen, welche sich bei den anderen Prozessen gewöhnlich bilden. Außerdem wird das in der Lauge enthaltene Chlorid durch Behandlung derselben mit Schwefelkupfer (Kupferstein) durch Aufnahme noch eines Atoms Kupfer in Chlorür übergeführt, und der Eisenverbrauch so thatsächlich auf $^1/_3$ desjenigen älterer Methoden ermäßigt. Im Erz vorhandenes Silber wird als Chlorsilber gelöst und kann aus der Lösung durch metallisches Kupfer niedergeschlagen werden.

Der Prozeß hat jedoch auch seine Schattenseiten. Zunächst bildet sich bei der Lösung des Kupfers aus den Erzen durch Eisenchlorid sehr lästiges Eisenoxydhydrat, welches die Filter verstopft, und dem selbst durch Dekantieren nicht alles Kupfer entzogen werden kann. Ferner wird in der Lauge enthaltenes Silber erst dann durch Kupfer niedergeschlagen, wenn alles Kupferchlorid in Chlorür übergeführt worden, und, obgleich der schließliche Eisenverbrauch hierdurch nicht vergrößert wird, da derselbe von dem zu bindenden Chlor abhängig, so ist doch ein beträchtlicher Zeitverlust hiermit verknüpft. Ist das Erz reich an Kupfer, so muß in diesem Falle ein bedeutend größeres Quantum Lauge angewendet werden, weil das Kupferchlorür viel schwerer löslich als das Chlorid ist. Allerdings kann die Reduktion zu Chlorür auch durch Behandlung mit Schwefelkupfer erreicht werden, so daß dann die Ersparnis an Eisen vielleicht den Zeitverlust und die höheren Kosten für Lauge und Gefäße aufwiegt; diese Abänderung wird sich jedoch nicht überall mit Erfolg einführen lassen.

Claudet's Methode, Silber aus einer chlorsilberhaltigen Chlorkupferlösung durch ein lösliches Jodid als Jodsilber auszufällen, ist nicht anwendbar, wenn Kupferchlorür in der Lösung vorhanden (wegen Bildung unlöslichen Kupferjodürs). Sie kann deshalb nicht mit dem Hunt-Douglas-Prozeß kombiniert werden. Eine teilweise Trennung erreicht man, wenn man die gemischte Lösung beider Metalle mit einer bestimmten Menge eines löslichen Sulfids versetzt. Der ganze Silbergehalt fällt dann mit einer beträchtlichen Menge Kupfer in Form von Sulfid nieder. Der Vf. hat gefunden, daß eine fast vollkommene Trennung beider Metalle erreicht wird, wenn man die siedende Lösung so lange mit einem löslichen Sulfid versetzt, bis nahezu der ganze Kupfergehalt als Sulfid niedergefallen; das Silber bleibt gelöst und kann dann mit dem in der Lösung noch enthaltenen Kupfer als Sulfid oder auf eine andere Weise gefällt werden.

Dies Verhalten erklärt sich durch den Umstand, daß Schwefelsilber durch eine heiße Lösung der Kupferchloride in Kochsalzlösung in Chlorsilber übergeführt wird. Ebenso verhält sich das gelöste Chlorsilber, wenn man das Kupfer als Oxyd niederschlägt, in welcher Form es zur Weiterverarbeitung noch geeigneter wäre; indessen wäre in diesem Falle der Verbrauch an Agenzien ein zu hoher.

Veranlaßt durch diese Schwierigkeiten, schlägt der ingeniöse Erfinder des Prozesses, Prof. T. Sterry Hunt in Canada, die folgende Modifikation vor, welche zu übertreffen kaum möglich sein dürfte. Der Prozeß hängt von folgenden Thatsachen ab:

Erstens, wenn schweflige Säure in eine Kupferchloridlösung geleitet wird, schlägt sich fast alles Kupfer als Chlorür nieder unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$2(CuCl_2) + SO_2 + aq = Cu_2Cl_2 + 2HCl + H_2SO_4 + aq.$$

Zweitens, wenn schweflige Säure in eine Lösung gleicher Äquivalente von Kupferchlorid und Kupfervitriol tritt, wird fast alles Metall als Chlorür ausgefällt unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure:

$$CuCl_2 + CuSO_4 + SO_2 + aq = Cu_2Cl_2 + 2H_2SO_4 + aq.$$

Drittens, wenn Kupferchlorid der Luft ausgesetzt wird, nimmt es Sauerstoff auf unter Bildung eines Oxychlorides, $Cu_2Cl_2 + O = (CuCl_2 + CuO)$, und schweflige Säure wandelt dieses wieder in Chlorür um unter Entstehung von Schwefelsäure:

$$CuCl_2.CuO + SO_2 + aq = Cu_2Cl_2 + H_2SO_4 + aq.$$

Diese letzteren Reaktionen finden nebeneinander statt, wenn Luft und schweflige Säure durch Wasser streichen, in welchem Kupferchlorür suspendiert ist. Bei allen diesen Reaktionen wird Schwefelsäure gebildet. Chlorsilber ist in der sauren Flüssigkeit, sowie in einer Kupfersulfatlösung unlöslich.

In der Praxis wird die zuerst erforderliche Kupfersulfatlösung durch Auslaugen von geröstetem Kies oder Behandlung oxydischer Erze mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Hierzu wird ein lösliches Chlorid, meistens Kochsalz gesetzt, und zwar soviel, daß auf 2 Mol. Kupfervitriol etwas mehr als 1 Mol. Chlornatrium kommen. Man kann dann annehmen, daß in der Lösung neben Kupfersulfat Kupferchlorid und Natriumsulfat enthalten sind:

$$2CuSO_4 + 2NaCl = CuSO_4 + CuCl_2 + Na_2SO_4.$$

Darauf wird schweflige Säure eingepreßt, und die unter Nr. 2 aufgeführte Reaktion findet statt; fast alles Kupfer wird als Chlorür niedergeschlagen. Jeder Überschuß von schwefliger Säure in der Lösung wird dann durch eine reservierte Portion der Originallösung oxydiert, man läßt das Chlorür absetzen und verwendet die nur wenig Kupfer enthaltende saure Flüssigkeit zur Extraktion von Kupfer aus oxydischen Erzen oder Hüttenprodukten.

Wenn Silber im Erze zugegen ist, so genügt die geringe in der Lauge verbliebene Menge Kupferchlorür, um es in Chlorsilber überzuführen, nicht aber, es zu lösen. Es bleibt in dem unlöslichen Rückstande zusammen mit metallischem Golde und Bleisulfat, wenn diese Metalle in dem Erze enthalten. Die Gewinnung und Trennung der edlen Metalle kann dann nach bekannten Methoden, durch Schmelzen, Auslaugen oder Amalgamation erfolgen. Die mit Kupfer beladene Lauge wird abgezogen, mit Kochsalz versetzt und wie vorher mit schwefliger Säure behandelt etc.

Etwa im Erze enthaltene Oxyde von Zink, Nickel und Kobalt gehen mit dem Kupfer in Lösung, werden aber nicht durch schweflige Säure niedergeschlagen und reichern sich in der Lauge an, so daß sie schließlich daraus gewonnen werden können.

Enthält das Erz kein Silber, so ist unwesentlich, ob die Hälfte oder die ganze Menge des in der Lösung enthaltenen Kupfersulfates durch Zusatz von Kochsalz chloriert wird; der einzige Unterschied besteht dann im letzteren Falle darin, daß, wie in der Reaktion Nr. 1 sowohl Chlorwasserstoffsäure als auch Schwefelsäure gebildet wird. Natürlich geht dann neben Sulfat auch Chlorid in Lösung, wenn die saure Lauge auf eine neue Menge Erz einwirkt. Kupferchlorid löst aber Chlorsilber auf und schädigt bei einem Silbergehalte des Erzes das Ausbringen dadurch, daß ein Teil des Chlorsilbers beim Einleiten der schwefligen Säure mit dem Kupferchlorür niederfällt. Keinesfalls sollte ein beträchtlicher Überschuß von Kochsalz angewendet werden, da dasselbe die Löslichkeit des Kupferchlorürs erhöht.

Das ausgefällte Kupferchlorür wird gesammelt und gewaschen. Es kann durch eingelegtes Eisen zu reinem Kupfer reduziert werden, wenn man es zum Abschlusse der Luft und zum Weglösen des gebildeten Eisenchlorürs mit Wasser bedeckt:

$$Cu_2Cl_2 + Fe = 2Cu + FeCl_2.$$

Die Eisenchlorürlösung kann an Stelle des Kochsalzes der nächsten Kupfersulfatlösung zugesetzt werden.

Ist Eisen nicht billig zu haben, so kann man das Kupferchlorür durch Kochen mit Kalkmilch in Oxydul überführen:

$$Cu_2Cl_2 + CaO = Cu_2O + CaCl_2.$$

Das Kupferoxydul kann leicht zu Garkupfer verschmelzen und das gebildete Chlorcalcium an Stelle des Kochsalzes der Vitriollösung zugesetzt werden; in diesem Falle muß jedoch der niederfallende Gips durch Dekantieren entfernt werden, ehe man schweflige Säure einleitet.

Geschwefelte Erze und Hüttenprodukte müssen zunächst einer Röstung unterworfen werden, die hierbei gebildete schweflige Säure kann eventuell Anwendung zur Ausfällung finden. Da beim Rösten gleichzeitig eine gewisse Menge Kupfersulfat gebildet wird, muß sich die freie Säure in der Lauge beständig vermehren; dies kann so weit gehen, dass es schließlich nötig oder zweckmäßig erscheint, sie teilweise nicht mehr zu verwenden. In diesem Falle schlägt man das nach der Ausfällung mit schwefliger Säure noch darin gebliebene Kupfer durch metallisches Eisen nieder.

Bei der Verarbeitung oxydischer Erze muß Säure angewendet werden, da das Erz selbst keine liefert.

Wenn diese Erze gleichzeitig starke Basen, wie Kalk, Magnesia etc. führen, so muß die Säuremenge vergrößert werden; man wird dann mit der schwefligen Säure zugleich Luft einpressen, wobei die unter Nr. 3 aufgeführte Reaktion stattfindet.

Die Vorzüge dieses Verfahrens gegenüber dem ursprünglichen HUNT-DOUGLAS-Prozesse sind die folgenden:

Ist Silber zugegen, so geht dasselbe nicht mit dem Kupfer in Lösung. Bildung von Eisenoxydhydrat, welches die Filtration stört, findet nicht statt; man erhält das Kupfer in großer Reinheit mit dem geringsten möglichen Aufwande von Eisen; weniger als 50 Pfd. Eisen sind zur Ausfällung von 100 Pfd. Kupfer erforderlich.

Andererseits besitzt der Prozeß den Nachteil, daß er eine bedeutende Menge schweflige Säure erfordert, welche, wenn sie nicht aus dem Erze selbst erzeugt werden kann, kostspielig ist. Auch bei dem ursprünglichen HUNT-DOUGLAS-Prozesse wird schweflige Säure verwendet, aber nicht in solcher Menge, und nur als ein Hilfsmittel, welches nicht immer unerläßlich ist. (Verh. d. Amerik. Inst. of Min. Eng.; B.-H.-Ztg. **41.** 315—17.)

Herstellung von Hartglas, von TH. LUBISCH. Die ursprüngliche Methode, Glas zu härten, bestand bekanntlich darin, daſs die betreffenden Gegenstände in rotglühendem Zustande in ein auf 200° erhitztes Ölbad getaucht und so lange darin belassen wurden, bis sie die Temperatur desselben angenommen hatten. Die so gehärteten Gläser waren zwar hart genug, aber auch gleichzeitig so spröde, daſs sie beim Aufbewahren oft ohne jede sichtbare Veranlassung unter Detonation zersprangen. Der Vf. teilt nun im „Sprechsaal“ (S. 337) mit, daſs er ein besseres Verfahren gefunden habe. Er taucht ebenfalls die rotglühenden Gegenstände in ein erwärmtes Bad, nimmt sie jedoch heraus, wenn sie die Rotglut nahezu verloren haben, und läſst sie in einem Kühlofen, dessen Temperatur etwas niedriger als die des Glases ist, langsam abkühlen. Als Bad benutzt er vorzugsweise Lösungen von Kohlehydraten (Stärkemehl, Gummi, Pflanzenschleim etc.) in Wasser, da die Temperatur des siedenden Bades nur 100° C. zu betragen braucht. Solche Bäder sollen die Oberfläche des Glases nicht verunreinigen, wie dies bei Fetten, Ölen und bituminösen Substanzen der Fall ist. Gegen Druck, Schlag und Stoſs sollen die nach diesem Verfahren behandelten Gläser ebenso widerstandsfähig sein, wie die mit Öl gehärteten, dabei aber den Vorteil besitzen, daſs sie mit dem Diamant geschnitten, auch mit Sandsteinen etc. gesprengt und geschliffen werden können. Während ferner die Ölmethode nur Gegenstände von einfacher Form zu härten gestattet, lassen sich nach LUBISCH's Prozeſs alle Glasobjekte, also z. B. auch Flaschen, Henkel- und Fuſsgläser etc. behandeln. (Ind.-Bl. **19.** 269—70.)

Obernetter's Verfahren zur Bereitung von Bromsilbergelatine. J. B. OBERNETTER in München versendet ein Zirkular, worin er ein von der bisherigen Methode der Emulsionsbereitung ganz abweichendes Verfahren gegen ein Honorar von 100 Mark mitzuteilen anbietet. Er schildert den Prozeſs in allgemeinem Umrisse in folgender Weise: Die Emulsion auf einen Teil Gelatine Bromsilber, wodurch sie dünner wird, deshalb leichter zu übergieſsen, zu trocknen; das Entwickeln, Fixieren und Auswaschen der Platten braucht nicht mehr Zeit als bei nassem Kollodion, Schlieren, Kräuseln und Ablösen der Schicht wird vermieden. Abweichend von der gewöhnlichen Praxis, die Gelatine erst mit Bromsalz, dann mit Silbernitrat zu versetzen, löst er bei gewöhnlichem Tageslichte Gelatine und salpetersaures Silber in Wasser, filtriert diese Lösung in ein flaches Gefäſs und läſst sie erstarren. Bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur unter Beachtung gewisser, höchst einfacher Bedingungen erhält man in einigen Stunden eine feste erstarrte Gelatinegallerte, welche bis zu 200 p. c. salpetersaures Silber enthalten kann. Diese Gallerte läſst sich leicht und bequem mit einer Hornspatel in Streifen schneiden von 1—2 cm im Quadrat und beliebiger Länge. Diese Streifen giebt er in ein groſses Gefäſs von Glas, welches in einem Waschapparate steht, der lichtdicht verschlossen werden kann. Dies alles geschieht bei gewöhnlichem Tageslichte. Nachher bringt er die zerschnittenen Gelatinesilberstreifen in die Dunkelkammer und gieſst auf dieselbe die Lösung eines Bromsalzes, schlieſst den Apparat und läſst das Ganze einige Stunden stehen. Die Bromsalzlösung durchdringt die Gallerte und erzeugt vollkommen gleichmäſsig das denkbar feinste Bromsilber, während der gröſste Teil der salpetersauren Salze in der Mutterlauge bleibt. In kurzer Zeit ist alles Silber in Bromsilber umgewandelt, und dann läſst man gewöhnliches Wasser durch den Waschapparat laufen, um die noch in den Gallertstreifen befindlichen Salze vollständig auszuwaschen. Zum Schlusse läſst man alles Wasser ablaufen, und die Emulsion ist fertig, ohne daſs der geringste Lichtstrahl darauf einwirken konnte. Braucht man sie sofort, so schmilzt man die Gallerte, verdünnt und gieſst die Platten. Will man sie konservieren, so gieſst man Alkohol darauf, und so hält sie sich Jahre lang. Die ganze Methode hat das Angenehme, daſs durch Zusatz eines höchst einfachen Körpers jede beliebige Kraft erreicht werden kann, und durch Beachtung einer höchst einfachen Manipulation die Empfindlichkeit so hoch gesteigert wird, als irgend eine Platte des Handels zeigt, und daſs ferner das Verfahren selbst in der heiſsesten Jahreszeit ohne Anwendung von künstlicher Abkühlung anwendbar ist. Entgegen der bisher gültig gewesenen Ansicht, daſs durch Einwirkung von Silbernitrat auf Gelatine Rotschleier entstehe, behauptet OBERNETTER, daſs dies nicht der Fall sei, wenn nur nachher die fertige Emulsion vor dem Auswaschen kurze Zeit mit löslichem Bromsalze in Berührung bleibe. ABNEY hat hierauf schon früher aufmerksam gemacht. (Phot. Arch. **23.** 234—35. 15. Okt.)

Patente: O. SANDER, Beuel bei Bonn. *Darstellung von Kieselsäure aus den Hohofenschlacken.* Zersetzung der Schlacken durch Schwefelsäure, Auswaschen der Kieselsäure und Benutzen derselben zum Reinigen von Mineralölen. (D. P. 11951. 3. April 1880). — J. SATTISON, Nevada City, California. *Regulierung der Explosion von Kaliumchlorat enthaltenden Explosivstoffen.* Zusatz von ölhaltigen Pflanzensamen, z. B. gröblich zerkleinertem Senfsamen oder Leinsamen. (E. P. 810. 24. Febr. 1880.) — N. G. SÖRENSEN, Stockholm. *Schwarzfärben von Leder.* Behandlung rotgaren Leders mit vanadinsaurem Ammoniak. (D. P. 13185. 13. Okt. 1880.) — E. SOLVAY,

Brüssel. *Fabrikation von Chlorwasserstoffsäure.* Eine konzentrierte, wässerige Chlorcalciumlösung hält bei einer bestimmten Temperatur Wasserstoff zurück, läfst aber Chlorwasserstoff frei hindurch gehen. In der hierdurch verdünnten Lösung werden neue Mengen Chlorcalcium gelöst. (E. P. 837. 25. Febr. 1880.) — Derselbe. *Fabrikation von Chlorkalk.* Formen des gelöschten Kalkes zu Kugeln vor der Einwirkung des Chlorgases. (E. P. 839. 25. Febr. 1880.) — Derselbe. *Zersetzung von Chlorcalcium zur Darstellung von Chlorwasserstoff.* Eine Mischung von Chlorcalcium und Thon wird in einer Art Kupolofen mit Wasserdampf, resp. Luft zersetzt. Das dabei gewonnene Kalksilicoaluminat giebt einen guten Cement. (E. P. 838. 25. Febr. 1880.) — Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest, Paris. Neuerungen an Apparaten für die *Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten.* Destillation bei 80—90° im luftverdünnten Raume. (D. P. 13429. 3. Aug. 1880.) — F. G. Sponnagel. Neuerungen im Verfahren zur *Darstellung von Wasserglas.* Fällung aus der konzentrierten wässerigen Lösung durch Äther, Pressen und Trocknen des pulverförmigen Niederschlages. (D. P. 14182. 10. Aug. 1880.) — J. Steuer, Blasewitz. *Darstellung von künstlichen Mühlsteinen, Schleifsteinen und Walzen.* Quarzsand, Porphyr, Feld-, Kalk- oder Flufsspat werden fein gemahlen und mit Wasserglas angerührt etc. (D. P. 11507. 31. März 1880.) — J. Ph. Streng, Fürth. Herstellung von geruchlosem *Brauerpech.* 90 Tle. Kolophonium und 10 Tle. Palm- oder Mohnöl. (D. P. 12811. 30. Mai 1880.) — J. Streuli, u. Co., Horgen, Schweiz. *Universalmalerfarbe,* welche zu Wasser-, Lack- und Ölfarben verwendbar ist. Eine Abkochung von Panamaholz und Leinsamen wird mit einer Lösung von Kautschuk und Leinöl versetzt, dazu kommen beliebige Farben. (D. P. 12925. 8. Juni 1880.)

Inhalt: Alexejoff, V., Die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet 677. — Baeyer, A., Verbb. der Phtalsäure mit den Phenolen 677; Phenolphtaleïnanhydrid und die Konstitution des Fluoresceïns 677. — Behrend, R., Dimethylsulfaminsäure 679; Substituierte Sulfamide und Amidosulfurylchloride 683. — Beyer, Derivate der Isophtalsäure 678. — Burcker, E., Synthese von Säuren, Ketonen, Aldehyden und Glykolen der aromatischen Reihe 677. — Drewsen, V., p-Kresolphtaleïnanhydrid 677. — Erlenmeyer, E. und A. Lipp, Künstl. Tyrosin 677. — Fischer, E., Hydrazinverbb. 680. — Fischer, O., und Ch. Rudolph, Neue Klasse von Farbstoffen 679. — Graebe, C., und H. Schmalzigaug, Diphtalyl 678. — Hammerl, H., Hydratbildung von Salzen 673. — Herold, F., Derivate des o-Anisidins 679. — v. Hoermann, J., Neue Farbstoffe 679. — Hunt-Douglas-Prozefs zur Kupferextraktion 684. — Japp, Fr. R., und H. H. Robinson, Konstitution des Amarins und Lophins 677. — Joannis, A., Verbb. des Cyans mit den Metallen 677. — Klepl, A., Zwei Anhydride der p-Oxybenzoësäure 677. — Le Blanc, F., Numerische Relationen thermischer Vorgänge 675. — Lewkowitsch, J., Darst. rechtsdrehender Mandelsäure aus inaktiver Mandelsäure 678. — Lippmann, E., und F. Fleissner, Azyline 679. — Lubisch, Th., Herst. von Hartglas 687. — Mahon, R. W., Derivate der p-Oxy-m-Toluylsäure 678; Benzoylderivate der Xylolsulfamide 680. — Menschutkin, N., Bildung und Zersetzung des Acetanilids 683 — Meyer, V., und H. Goldschmidt, Bestimmung des spez. Gewichtes permanenter Gase 673. — Obernetter's Verfahren zur Bereitung von Bromsilbergelatine 687. — Palmer, Ch., Oxydation von m-Toluolsulfamid 681. — Perkin, W. H., Langsame, mit Lichtentwickelung verbundene Verbrennung von Äther 673. — Petterson, O., Volume der Alaune 674. — Precht, H., und P. Wittgen, Löslichkeit von Salzgemischen 674. — Radziszewski, Br., Konstitution des Lophins etc. 677. — Rosenstiehl, A., und M. Gerber, Bedingungen der Bildung der Rosaniline 679. — Sander, O., Darst. von Kieselsäure aus den Hohofenschlacken 687. — Sattison, J., Regulierung der Explosion von Kaliumchlorat enthaltenden Explosivstoffen 687. — Schultz, G., Molekulare Umlagerung einiger Hydrazoverbb. 684. — Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest, Apparate für die Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten 688. — Sörensen, N. G., Schwarzfärben von Leder 687. — Solvay, E., Fabrikation von Chlorwasserstoffsäure 687; Fabrikation von Chlorkalk 688; Zersetzung von Chlorcalcium zur Darstellung von Chlorwasserstoff 688. — Sponnagel, F. G., Darst. von Wasserglas 688. — Steuer, J., Darst. von künstlichen Mühlsteinen, Schleifsteinen und Walzen 688. — Streng, J. Ph., Darst. von geruchlosem Brauerpech 688. — Streuli, J., u. Co., Universalmalerfarbe 688. — Tommasi, D., Numerische Relationen thermischer Vorgänge 674; Gesetz der thermischen Substitutionskonstanten 676. — Zander, A., Spezifisches Volum vou Flüssigkeiten 673. — Zulkowsky, C., Bestandteile des Corallins 679.

ANZEIGEN.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Kontinentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 44. **Chemisches Central-Blatt.** 1. November 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel IV. und V.

Apparate zum Registrieren der Entwickelung oder Absorption von Gasen, insbesondere derjenigen, welche bei der Gärung und bei der Atmung entstehen, von P. Regnard. Unter gewissen Umständen kann es von Interesse sein, die Abhängigkeit der Intensität chemischer Erscheinungen von der Zeit zu studieren und den Gang derselben durch die verschiedenen Phasen einer Reaktion zu verfolgen. Hierzu können verschiedene Methoden dienen. Für den besonderen Fall einer Gasentwickelung oder Gasabsorption hat der Vf. einen Apparat konstruiert, bei welchem auf graphischem Wege der Gang des Prozesses genau registriert wird, ohne denselben zu beeinflussen oder zu unterbrechen. Derselbe wurde bisher schon zu verschiedenen Zwecken benutzt: er diente zur Messung der Intensität einer gewissen Zahl anorganischer Reaktionen, zur graphischen Darstellung der Elektrolyse des Wassers, zur Bestimmung der Entladung eines Accumulators, zur Messung der Wirkung eines Dialysators, welcher eine gewisse Menge Gas deplazierte etc. Die Hauptverwendung aber fand der Apparat zum Studium der Gärungs- und Fäulniserscheinungen und der Absorption des Sauerstoffs bei der Respiration der Tiere.

1. *Apparat zum Registrieren der Gasentwickelung bei der Gärung.* (Taf. IV Fig. 1.) *G* ist ein sich drehender Cylinder, bedeckt mit einem durch Ruſs geschwärzten Papier, auf welchem ein Griffel die Kurve der Gärung zeichnet. Die Drehung kann durch ein Uhrwerk erfolgen. Der Vf. erreicht denselben Zweck in sehr einfacher Weise mittels einer Wanduhr *A*, deren Gewichtsschnur um eine leicht beweglliche Rolle *B* geschlungen ist, welche dadurch langsam umgedreht wird in dem Maſse, wie das Gewicht sinkt. Von der Rolle wird mittels eines Rades und einer Schnur ohne Ende die Bewegung ohne weiteres auf den Cylinder übertragen. Durch entsprechende Vermehrung des Gewichtes gelingt es, Cylinder von beliebiger Gröſse und beliebiger Schwere in Bewegung zu setzen.

In *K* befindet sich eine Glasflasche, welche die gärende Substanz enthält; durch ein elektrisches Thermometer *M* und einen Regulator *N*, der durch ein Element *P* in Thätigkeit gesetzt wird, erhält man die Temperatur des Bades, in welchem die Flasche steht, konstant. Diese Flasche kommuniziert durch zwei Röhren 1. mit einem Wassermanometer *J* und 2. mit einer kleinen Glocke *H*, welche in Quecksilber taucht. Wenn sich infolge der Gärung in der geschlossenen Flasche Gas entwickelt, so erhebt sich der Schwimmer in dem Manometer *J* und hebt den entsprechenden Arm einer mit ihm verbundenen Waage, und ein Platindraht, welcher mit dem anderen Arm verbunden ist, taucht in ein Quecksilbernäpfchen *O*, wodurch eine Säule, welche in einem anderen Raum aufgestellt ist und von der in der Figur nur die Leitungsdrähte gezeichnet sind, geschlossen wird. Der Strom dieser Säule passiert zu gleicher Zeit die Spiralen der Elektromagnete *F* und *E*. Durch den Anker von *E* wird ein vor demselben aufgestelltes Sperrrad um einen Zahn weiter gerückt und hierdurch das Rad gedreht, welches seinerseits mittels einer Schnur die Schraube *D* dreht, mittels deren der Zeichenstift fortbewegt wird. In demselben Augenblick ist auch der Elektromagnet *F* in Thätigkeit getreten, und durch seinen Anker wird das Röhrchen *H* emporgehoben, welches mit dem Gärungsgefäſs in Verbindung steht. Hierdurch wird die untere Öffnung desselben frei, und das sich entwickelnde Gas kann entweichen. Alsbald vermindert sich der Druck im Gärungsgefäſs, und das Manometer *J* sinkt wiederum auf

Null. Der Platindraht hebt sich aus dem Quecksilber und der Strom ist unterbrochen; die Anker der Elektromagnete lassen nach, das Röhrchen taucht wieder in das Quecksilber, der mit dem Anker *E* verbundene Stift greift in einen anderen Zahn des Rades ein, und das Ganze gelangt wieder in den ursprünglichen Zustand zurück, bis der Gasdruck infolge der Gärung wieder stark genug geworden ist, um den Schwimmer des Manometers zu heben etc. Hierdurch zeichnet sich auf dem geschwärzten Papier eine Kurve ab, welche alle Phasen der Gasentwickelung erkennen läfst. Es ist selbstverständlich, dafs man sich immer desselben Gärungsgefäfses bedienen und immer die gleiche Flüssigkeitsmenge hineinbringen mufs, wenn man will, dafs gleiche Gasmengen gleichen Kurvenänderungen entsprechen sollen.

2. *Apparat zur Messung des Sauerstoffverbrauchs bei der Atmung.* Dieser zweite Apparat (Fig. 2) ist nur eine Modifikation des ersten. Der registrierende Teil ist absolut derselbe, und nur die Schliefsung des elektrischen Stromes erfolgt in einer anderen Weise. In der Glocke *P* befindet sich das Versuchstier auf einem Siebboden, unterhalb welchem das Gefäfs *L* steht. Dieses ist mit sehr konzentrierter Kalilauge gefüllt, welche die während der Athmung entwickelte Kohlensäure absorbiert; hierdurch tritt eine Druckverminderung in der Glocke *P* ein, der Schwimmer des Manometers sinkt, und ein Platindraht, welcher mit demselben Arm der Waage verbunden ist, taucht in das Quecksilber des Näpfchens *O*. Hierdurch werden *E* und *F* magnetisch, wie vorher beschrieben, der Stift rückt um einen Grad weiter, das Röhrchen *H* wird aus dem Quecksilber gehoben und läfst in die Glocke *P* reinen Sauerstoff eintreten, welcher in *N* enthalten ist. Die Atmosphäre in der Glocke *P* ist also wieder erneuert und bleibt normal. Der Stift registriert also immer gleiche Quantitäten Sauerstoff, welche in der Glocke nach jeder gleichen Druckverminderung zurückbleiben. Die Kurve ist also in der That eine Darstellung von der Atmung des Tieres. (C. r. **95.** 77—80 [10.*] Juli.)

Arsennachweis auf mikroskopischem Wege, von H. Hager. Dieses Verfahren beruht auf der reduzierenden Wirkung der Oxalsäure oder des Ammoniumoxalats auf Arsensäure und Arsenigsäure in der Wärme. Enthält die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit keine fixen Schwermetalle, die teilweise oder ganz desoxydiert dunkle oder schwarze Massen darstellen, so kann der Arsennachweis auch auf mikroskopischem Wege vorgenommen werden. Bei der konzentrierten Schwefelsäure genügt es zur Prüfung auf einen Arsengehalt, 2—3 ccm der farblosen Säure in einem Reagiercylinder mit einigen farblosen Oxalsäurekrystallen zu versetzen und bis zum Kochen zu erhitzen. Die reine Schwefelsäure bleibt farblos, die mehr als Spuren Arsen enthaltende färbt sich aber beim Aufkochen braun. Dafs dieser und auch die folgenden Versuche an einem luftigen Orte vorzunehmen sind, um die Lungen vor schädlichen Dämpfen zu schützon, wolle man nicht aufser acht lassen.

Den Nachweis auf mikroskopischem Wege wollen wir zunächst bei einem kaum farbigen Essig oder einer verdünnten Essigsäure vornehmen. In einen Reagiercylinder giebt man drei bis vier Tropfen Glycerin, 3—4 ccm Essig oder 2 ccm verdünnte Essigsäure und ca. 1 oder 1,5 ccm oder soviel Ätzammon, dafs es etwas vorwaltet. Nach dem Umschütteln versetzt man die Mischung mit acht bis zehn Tropfen konzentrierter Oxalsäurelösung oder zwölf bis fünfzehn Tropfen Ammoniumoxalatlösung. Soll eine konzentrierte Essigsäure oder Salzsäure geprüft werden, so genügt es, 1—1,5 ccm der Säure mit drei Tropfen Glycerin, ca. 0,25 g Oxalsäure und einigen Tropfen Ätzammon zu versetzen und von der durch Erwärmen bewirkten Lösung einen halben bis einen ganzeu Tropfen auf dem Objektglase auszubreiten. Bei der Essigsäure kann man Ätzammon im Überschufs zusetzen, weil das Ammoniumacetat leicht unter Zersetzung verdampft.

Der Glycerinzusatz erleichtert teils den folgenden Reduktionsakt, teils läfst er den Moment erkennen, in welchem man mit dem Erhitzen aufhören mufs. Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit auch wohl einige Tropfen Kali- oder Natronlauge oder die entsprechenden Carbonate hinzu, um das reduzierte Arsen beim Erhitzen auf dem Objektglase vor Verflüchtigung zu bewahren, es gleichsam zurück zu halten. Das gebildete Oxalat des Kaliums und Natriums reduziert die Arsenigsäure in ihrer Masse und in den Krystallmassen findet man dann das reduzierte Arsen in feiner Zerteilung, so dafs sie dunkelgrau bis schwarz erscheinen.

Es empfiehlt sich, stets zuerst den Versuch ohne Zusatz eines fixen Salzes anzustellen, weil in diesem Falle bei richtiger Ausführung ein Irrtum sich weniger leicht einschleicht und man nicht in die Lage kommt, die Schatten der Krystalle für Arsen zu halten.

Von der vorerwähnten Mischung giebt man mittels Glasstabes auf das äufsere Drittel eines 7—8 cm langen, 2,0—2,6 cm breiten, möglichst dünnen Objektglases einen halben bis ganzen Tropfen und reibt ihn mit dem Glasstabe dünn auseinander. Unter Hin- und Herbewegen des genäfsten Objektglasteiles in passender Entfernung über einer kleinen Weingeistflamme oder über dem Cylinder einer brennenden Petroleumlampe, die genäfste Fläche oberwärts gehalten, läfst man die Flüssigkeit eintrocknen und erhitzt vorsichtig so lange, als sich bei mäfsiger Erhitzung Dampf entwickelt, oder bis der genäfste Fleck vollständig trocken erscheint.

Mustert man nun den Fleck unter der Linse bei ca. 100facher Vergröfserung, und findet man dunkle oder graue oder braune, besonders aber schwarze undurchsichtige Massen, welche

entweder formlos sind oder auch eine krystallinische Verästelung wahrnehmen lassen, oder blasige Ringe bilden, so war auch der untersuchte Körper mit Arsen verunreinigt. Um sicher zu gehen, so erhitzt man den Fleck nochmals bis zum Dampfen und beobachtet ihn wiederum unter dem Mikroskop. Das abwechselnde Erhitzen und optische Mustern ist immer angezeigt, wenn bei der ersten Musterung nichts Verdächtiges angetroffen wird.

Die Erwärmung des Objektglases mufs bis über die Hälfte desselben hinausgehen und nur unter Hin- und Herbewegen geschehen, um ein Zerspringen des Glases zu verhüten. Aus demselben Grunde nehme man auch nur ein dünnes Glas.*

Dieses Prüfungsverfahren ist leicht und kurz, sobald man es einmal versucht und darin eine gewisse Routine erlangt hat. Bis zu $^1/_{100\,000}$ Arsen ist damit noch nachzuweisen.

Das reduzierte Arsen erfordert zu seiner Verflüchtigung eine Wärme von 170—180° C., während die Ammoniumsalze und Glycerin im vorliegenden Falle schon bei geringerer Wärme flüchtig werden. Der Glycerinzusatz bietet, wie schon erwähnt ist, den Vorteil der Erkennung des Schlusses der Erhitzung, denn sobald der feuchte Glycerinrest verschwindet, der Glycerindampf aufhört zu erscheinen, hört man mit dem Erhitzen auf und beginnt mit der mikroskopischen Prüfung.

Bei Prüfung der Phosphorsäure giebt man 1,5—2 ccm derselben, nebst drei Tropfen Glycerin, ca. 0,25 g Oxalsäure, fünf bis sechs Tropfen Kalilauge (1,160 spez. Gew.), Ätzammon und ein gleiches Volum Wasser in ein Reagierglas. Nach geschehener Lösung streicht man höchstens $^1/_3$ Tropfen der Flüssigkeit dünn auf einem Objektglase aus und erhitzt, so lange sichtbare Dämpfe aufsteigen. Bei der Musterung unter dem Mikroskop findet man bei Gegenwart von Arsen hier und da eine schwarze Masse, nebenher aber durchziehen die farblosen oder weifsen Krystallmassen schwarze Punkte und Einfassungen, oder die Krystalle haben eine graue punktförmige Schattierung. Wenn bei der Phosphorsäure die Verdünnung unterlassen wird, so ist das Ende des Erhitzens schwer zu erkennen und das abgeschiedene Arsen wird verflüchtigt.

Will man Schwefel auf einen Arsengehalt prüfen, so genügt eine Extraktion mit Ätzammon, Versetzen des z. B. 2 ccm betragenden Auszuges mit gleichviel verdünnter Essigsäure, vier bis fünf Tropfen Glycerin und 25 Tropfen Ammoniumoxalat- oder 20 Tropfen gesättigter Oxalsäurelösung etc. Fixe Salze auf Arsen zu untersuchen, erfordert eine verdünnte Lösung, so dafs die auf dem Objektglase eingetrocknete und erhitzte Schicht möglichst dünn ist. (Pharm. Centralh. **23.** 367—69. 10. Aug.)

Ein empfehlenswerter Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat von Clemens Winkler. (Taf. IV. Fig. 5, 6 und 7; $^1/_5$ natürl. Gröfse). Ein starkes, hölzernes Gestell trägt den bleiernen Cylinder *A*, welcher zur Aufnahme der Säure dient, und der oben mit der seitlichen Einfüllöffnung *e* versehen ist, während er unten erst in eine konische Verjüngung, dann in einen bleiernen Stutzen ausläuft. Dieser für gewöhnlich durch einen starken Kautschukschlauch und den eisernen Schraubenquetschhahn *q* geschlossene Rohrstutzen dient zum Ablassen der erschöpften Flüssigkeit in eine sich anschliefsende Rohrleitung und von da in die unterirdische Schleufse. In gedachtem Cylinder läfst sich mittels Kette und Zahnkurbel der engere Bleicylinder *B* mühelos auf und nieder bewegen, und dieser ist vom Roste *r* ab nahezu seiner ganzen Höhe nach mit groben Stücken von Schwefeleisen gefüllt. Mittels eines Bordes setzt er sich fest auf die Decke des Cylinders *A* auf, in seinem oberen Teile trägt er den zur Abführung des entwickelten Gases dienenden Hahn *h*, unten ist er offen, oben durch eine starke Kautschukplatte geschlossen, gegen welche sich mit Hilfe der Schraube *s* eine gleichgrofse Eisenscheibe fest anpressen läfst, wodurch vollkommene und dauernde Dichtung erreicht wird. Der in zwei, in die Säulen des Holzgestelles eingelassenen Führungen gehende Bügel *t* endlich fast den Cylinder *B* an seinem oberen Bord und ermöglicht sein bequemes Auf- und Niederlassen mittels Kette und Zahnrad.

Der Abzugshahn *h* steht durch einen etwa meterlangen, weichen Kautschukschlauch zunächst mit zwei bleiernen Waschflaschen in Verbindung, deren erste zur Reinigung des Gases dient, während sich in der zweiten die Herstellung eines trefflichen, unter dem Druck der in *A* befindlichen Flüssigkeitssäule gesättigten Schwefelwasserstoffwassers vollzieht, welches durch eine am Boden des Waschgefäfses angebrachte Tubulatur abgelassen werden kann. Aus diesem tritt das Gas in die mit Haupthahn versehene Gasleitung über und gelangt schliefslich in den von einem Glasgehäuse umgebenen Operationsraum, in welchem sich die Verteilungshähne befinden. Es empfiehlt sich, diese beim Gebrauche gänzlich zu öffnen und den Gasaustritt durch angesetzte Schraubenquetschhähne zu regeln, wodurch vollkommene Constanz desselben erreicht wird, und man auch bei Volldruck die feinste Regulierung herbeizuführen im stande ist.

---

* Auf Tafel IV findet man mikroskopische Bilder, erhalten durch Erhitzen eines halben Tropfen einer Mischung aus arsenhaltiger Essigsäure, Glycerin, Oxalsäure mit (Fig. 3) und ohne (Fig. 4) Ätzammon erzeugt.

So lange der Apparat funktionieren soll, läßt man den Cylinder *B* gänzlich in die in *A* enthaltene Säure eintauchen, so wie dies die Abbildung veranschaulicht; soll der Gasstrom unterbrochen werden, so schließt man den Hahn *h* ab und zieht den inneren Cylinder empor, was im Augenblicke und ohne merkliche Kraftanstrengung geschehen ist. Aller Druck ist nun beseitigt, jeder Gasverlust, jede Gefahr ausgeschlossen, und doch kann man die Gasentwicklung durch erneutes Niederlassen des Cylinders *B* sofort wieder in Gang setzen. Die Schwefeleisenfüllung des Apparates beträgt gegen 5 kg und wird zeitweilig durch Nachtragen ergänzt. Der Cylinder *A* faßt 16 l Schwefelsäure von 15° B., und es wird diese durch Mischung von $1^3/_4$ l Schwefelsäure von 66° B. mit $14^1/_4$ l Wasser hergestellt. Die Anwendung von Salzsäure ist nicht anzuraten, weil diese das Blei sehr merklich angreift. Auf die Säure gießt man eine dünne Schicht Petroleum, um der Belästigung durch Abdunstung von Schwefelwasserstoff vorzubeugen. Bei Einhaltung des gedachten Verdünnungsverhältnisses wurde ein Auskrystallisieren von Eisenvitriol niemals beobachtet, während die Ausnutzung der Säure nichts zu wünschen übrig ließ.

Soll der Apparat gereinigt werden, so läßt man die Eisensulfatlösung durch den Quetschhahn *q* in die Schleuße abfließen und öffnet darauf den oberen Verschluß von *B*, um das Schwefeleisen durch einen aus der Wasserleitung zugeführten Wasserstrahl gründlich abspülen zu können.

Der beschriebene Apparat ist, so wie die Abbildung ihn darstellt, in durchgängiger Lötung mit Blei und sonstiger trefflicher Ausführung, zum Preise von 200 Mark von der Königl. Sächsischen Bleiwarenfabrik Halsbrücke bei Freiberg in Sachsen zu beziehen. (Ztschr. anal. Chem. **21**. 386—89. Aug. [12. Jan.] Freiberg).

Apparat für Lichtstärkemessung von F. H. Hänlein. (Fig. 8 bis 11. Taf. IV.). Zu vergleichenden Beobachtungen der Tageshelligkeiten und anderer Lichtquellen, sowie zur Messung der Empfindlichkeit der Augen für verschiedene Lichtstärken empfiehlt der Vf. einen dicht geschlossenen Kasten *A* (Fig. 8. 10) mit Schauöffnung *B* und Einfallglas *C*. Die prismatisch geformten Glasbehälter *D*, welche durch Zahnstangengetriebe *ab* mittels des außerhalb des Kastens liegenden Rädchens *E* in den Führungen *F* verschoben werden können, sind mit zwei Flüssigkeiten von verschiedener Lichtabsorptionsfähigkeit angefüllt. Die Verschiebung der Prismen wird mittels Triebrades *G* und Zahnstange *c* an der Skala *H* erkenntlich gemacht. Das Einfallglas *C*, welches die zu messenden Lichtstrahlen aufnimmt, besteht aus einer Milchglasscheibe mit einem schwarzen Strich in der Mitte. Ist bei ganz auseinander geschobenen Prismen das Einfallglas direkt durch die Schauöffnung wahrzunehmen und bei vollständiger Dunkelheit der Strich nicht zu erkennen, so kennzeichnet dies den Nullpunkt der Skala. Bei hellem Licht vor dem Einfallglase muß nun, um den schwarzen Strich nur schwach markiert zu sehen, ein Zusammenschieben der beiden Prismen derart stattfinden, bis die als Norm angenommene Erkennbarkeit des Striches *d* vorhanden ist und durch den verschobenen Skalenzeiger die betreffende Stärke der zu messenden Lichtquelle angegeben wird. Es wird demnach mittels des Durchdringungsvermögens eines Lichtstrahles durch eine mehr oder minder dick verstellbare Flüssigkeitsschicht die Stärke des Lichtstrahles erkenntlich gemacht.

In ähnlicher Weise dient der elastische, durch die Glaswand *e* geteilte Behälter *J* (Fig. 11) zur Aufnahme der beiden verschiedenen Licht durchlassenden Flüssigkeiten. Die Dicke der Flüssigkeitsschichten wird durch Verschiebung des Einfallglases *C* und der Schauöffnung mittels der mit Rechts- und Linksgewinde versehenen Spindel *h* verändert. Beim Aneinanderschieben der Gläser *C* und *B* steigt die aus *J* verdrängte Flüssigkeit in die Behälter *L* auf. Die Skala ist am Glasträger *g* befestigt und gleitet an dem mit Zeiger versehenen Glasträger *p* bei der Verstellung durch Rädchen *E* vorüber. (D. P. 13216. 6. Aug. 1880; Pol. J. **244**. 54—55. Anf. April.)

Automatischer Gasverschlufs von H. Michaelis. Derselbe ist in Fig. 1 Taf. V. abgebildet. Er schließt — in die Gasleitung eingeschaltet — zu irgend einer vorherbestimmten Zeit innerhalb 12 Stunden automatisch den Gaszufluß ab und bringt dadurch die mit ihm verbundenen Flammen zum Erlöschen. Beim Gebrauch des Apparates, welcher sich äußerlich nicht von einer gewöhnlichen Weckeruhr unterscheidet, und der sowohl auf den Tisch gestellt, als auch aufgehängt werden kann, werden die beiden am Gehäuse befindlichen Schlauchspitzen durch Gummischläuche in die Gasleitung eingeschaltet. Die Uhr wird aufgezogen und der über dem Zifferblatt befindliche Zeiger, welcher dem Weckerzeiger einer Weckeruhr entspricht, auf die Stunde und Minute gestellt, zu welcher der Gaszufluß unterbrochen werden soll. Beim Auslösen der Weckervorrichtung überträgt sich die Drehung eines Rades auf einen zwischen der Zu- und Abströmungsröhre für das Gas angebrachten Hahn. Am oberen Teile des Gehäuses befindet sich ein Schlitz, aus welchem ein mit dem Hahn verbundener Messingarm hervorragt, durch dessen Drehung man auch unabhängig vom aufgezogenem Uhrwerk den Gaszufluß jeder Zeit vermindern, resp. ganz abstellen und ebenso wieder zuleiten kann. Man wird bei Anwendung dieses Apparates künftig der Mühe überhoben sein, den Gashahn nach mehrstündigem Erhitzen z. B. am Rückflußkühler selbst abzudrehen, sondern wird diese Arbeit nach irgend einer

bestimmten Zeit innerhalb der angegebenen Grenze mit vollkommener Sicherheit dem Apparat überlassen können. Wenn auch zunächst der automatische Gasverschlufs nur zum Gebrauch für Leuchtgas — also für Leucht und Heizzwecke — bestimmt war, so steht doch seiner Anwendung bei anderen Gasen, insoweit dieselben Messing nicht angreifen, nichts im Wege. Eine weitere Anwendung dürfte der Apparat erhalten zum automatischen Arretieren von Gasmotoren, welche entweder direkt zur Arbeitsleistung benutzt werden, oder zum Betriebe elektrodynamischer Maschinen dienen.

Der Apparat ist in der Uhrenfabrik von F. L. Löbner, Berlin W., Potsdamerstrafse 1a in ausgezeichneter Weise hergestellt. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1397—98.)

Praktische Pipette, von Arthur Mayer. Fig. 2 Taf. V zeigt die Abbildung einer Pipette, wie sie Vf. zum Abheben von Äther und Amylalkohol bei analytischen Untersuchungen auf Alkaloide anwendet. Die Pipette ist aus Glas geblasen. Bei *O* befindet sich eine 2 mm weite Öffnung. Diese verschliefst man beim Aufsaugen einer Flüssigkeit mit dem Zeigefinger der rechten Hand, fafst mit Daumen und Mittelfinger das Rohr *r* und zieht dasfelbe hoch. An *r* ist unten ein Stück Kautschukschlauch *s* festgebunden, welches sich an das Rohr *p* fest anlegt und beim Gebrauch der Pipette etwas befeuchtet wird. Ist nach dem Emporziehen der Röhre *r* die Kugel *k* mit Flüssigkeit gefüllt, so lüftet man den Zeigefinger bei *o*, wonach die Flüssigkeit ruhig ausläuft. Der Körper *k* der Pipette ist 40 mm lang und 22 mm im Durchmesser, das obere innere Rohr 12 mm weit, das äufsere Rohr *r* 140 mm lang. (Arch. Pharm. [3] **3**. 524. Ende Juli.)

Der Abel'sche Petroleumprüfungsapparat (vergl. **81**. 79), welcher durch Parlamentsakte in England eingeführt wurde, ist durch Kaiserliche Verordnung vom 24. Februar 1882 nun auch für das Deutsche Reich angenommen und nach dem Centralblatte für das Deutsche Reich vom 12. April 1882 in folgender Weise abgeändert worden. Der neue Prober besteht nach einem Referate von Ferd. Fischer im Pol. Journ. aus dem 56 mm hohen, 54 mm weiten Erdölgefäfs *G* (Fig. 3 und 4 Taf. V) und dem Gefäfsdeckel *D* mit Drehschieber *S* und Triebwerk *Z*, mit Hilfe dessen die Zündvorrichtung *e* in dem vorschriftsmäfsigen Zeitverlauf in Wirksamkeit tritt. Das Wasserbad *W* ist mit einem Mantel *U* umgeben und wird wie auch die Spirituslampe *L* von dem Dreifufs *F* getragen. Das aus Messing hergestellte, innen verzinnte Erdölgefäfs ist im wesentlichen ebenso als das des englischen Apparates, der Deckel aber unterscheidet sich namentlich durch die Vorrichtung zur Aufnahme des beim englischen Apparate nicht vorhandenen Triebwerkes *Z*, wie auch der Schieber in einen Drehschieber *S* umgewandelt ist. Die Zündvorrichtung besteht aus einem Erdöllämpchen *e* mit der Dochthülle *d*, welche senkrecht zur Drehaxe steht und auf die Wand des Lampenkastens etwas seitwärts der Mitte aufgesetzt ist.

Das von Pensky konstruierte Triebwerk ist dazu bestimmt, selbstthätig eine langsame und gleichmäfsige Bewegung des Drehschieber *S* zu bewirken und derart zu regeln, dafs die nach und nach erfolgende Aufdeckung der 3 Löcher *o* genau in 2 Sekunden beendet ist, und dafs der Schieber *S* dann schnell wieder in seine Anfangslage zurückgeführt wird und die Löcher schliefst. Dadurch wird die Anwendung eines Pendels, nach dessen Schwingungen des Öffnen und Schliefsen des Schiebers nach der englischen Vorschrift erfolgen soll, entbehrlich, die Beobachtung des Apparates einfacher, das Öffnen und Schliefsen des Schiebers aber regelmäfsiger. Das Thermometer *t* für den Erdölbehälter ist in halbe Grade eingeteilt, die Teilung reicht von 10 bis 35°, die des nur ganze Grade angebenden Thermometers *T* für das Wasserbad von 50 bis 60°, und zwar ist bei 50° der Teilstrich rot eingelassen.

Nach der zugefügten Gebrauchsanweisung ist für die Untersuchung ein möglichst zugfreier Platz von mittlerer Zimmertemperatur zu wählen, das Erdöl selbst in geschlossenen Behältern im Arbeitsraum so lange aufzubewahren, dafs es dessen Temperatur angenommen hat. Bei Beginn der Untersuchung wird der Stand eines geeigneten, im Arbeitsraume befindlichen Barometers in ganzen Millimetern abgelesen und auf Grund desselben aus nachfolgender Tabelle derjenige Wärmegrad ermittelt, bei welchem das Proben durch das erste Öffnen des Schiebers zu beginnen hat. Der Beginn des Probens erfolgt bei einem Barometerstande:

von	685	bis	695 mm	bei 14,0°	von mehr als	735	bis	745 mm	bei 16,0°
von mehr als	695		705	14,5°		745		755	16,5°
	705		715	15,0°		755		765	17,0°
	715		725	15,5°		765		775	17,0°
	725		735	16,0°		775		785	17,5°

Weicht der gefundene Barometerstand von dem in § 1 der Kaiserlichen Verordnung angegebenen Normalbarometerstande von 760 mm um mehr als 2,5 mm ab, so ist noch derjenige Wärmegrad zu ermitteln, welcher nach § 2 bei dem jeweiligen Barometerstande dem Normalentflammungspunkte (21° bei 760 mm) entspricht. Zu diesem Zweck sucht man in der oberen Zeile der Umrechnungstabelle S. 695 die der Höhe des beobachteten Barometerstandes am nächsten

kommende Zahl und geht in der mit dieser Zahl überschriebenen Spalte bis zu der durch einen leeren Raum oberhalb und unterhalb hervorgehobenen Zeile hinab. Die Zahl, auf welche man in dieser Zeile trifft, bezeichnet den mafsgebenden Wärmegrad, unter welchem das Erdöl entflammbare Dämpfe nicht abgeben darf, wenn es nicht den § 1 der Verordnung angegebenen Beschränkungen unterliegen soll.

Der Prober wird nun zunächst ohne Erdöl so aufgestellt, dafs die rote Marke des Thermometers T sich nahezu in gleicher Höhe mit den Augen des Untersuchenden befindet. Hierauf wird der Wasserbehälter durch den Trichter C mit Wasser von 50 bis 52° so weit gefüllt, dafs es anfängt, durch das Abflufsrohr abzulaufen. Will man das Wasser im Wasserbehälter des Probers selbst mittels der Lampe L vorwärmen, so mufs man jedenfalls eine Überhitzung des Tragringes an dem Dreifufs vermeiden. Die mit einem rnnd geflochtenen Dochte versehene Zündungslampe wird mit loser Watte gefüllt und auf diese so lange Erdöl gegossen, bis Watte und Docht sich gehörig voll gesaugt haben, worauf man das überschüssige Öl durch Auftupfen mit einem Tuche entfernt, die Watte aber in der Lampe beläfst und gleichzeitig die Mündung der Dochthülle von etwaigem Rufs befreit. Das zu untersuchende Öl wird, falls seine Temperatur nicht mindestens 2° unter dem nach der Tabelle S. 695 ermittelten Wärmegrad liegt, bis zu 2° unter letzterem abgekühlt, ebenso das Erdölgefäfs nebst Deckel D und Thermometer, welche, falls diese hierbei ins Wasser getaucht wurden, wieder sorgfältig zu trocknen sind.

Nun wird das Wasserbad mittels der Lampe L auf 54,5 bis 55° gebracht, das Erdöl mittels Glaspipette behutsam in das Gefäfs so weit eingefüllt, dafs die äufserste Spitze der Füllungsmarke sich eben noch über den Flüssigkeitsspiegel erhebt. Eine Benetzung der oberhalb der Marke liegenden Seitenwandungen des Gefäfses ist unter allen Umständen zu vermeiden; sollte sie trotz aller Vorsicht erfolgt sein, so ist das Gefäfs sofort zu entleeren, sorgfältig auszutrocknen und mit frischem Erdöl zu füllen. Etwaige an der Oberfläche des Erdöles sich zeigende Blasen werden mittels der frischen Kohlenspitze eines oben ausgebrannten Streichhölzchens vorsichtig entfernt. Unmittelbar nach der Einfüllung wird der Deckel auf das Gefäfs gesetzt. Das gefüllte Erdölgefäfs wird hierauf, mit Vorsicht und ohne das Öl zu schütteln, in den Wasserbehälter eingehängt, nachdem festgestellt ist, dafs der Wärmegrad des Wasserbades + 55° beträgt. Die Spirituslampe wird dann ausgelöscht. Hatte die Wärme des Wasserbades 55° bereits überschritten, so ist sie durch Nachgiefsen kleiner Mengen kalten Wassers in den Trichter des Wasserbehälters bis auf 55° zu erniedrigen. Nähert sich die Temperatur des Erdöles in dem Ölgefäfse dem nach der Tabelle S. 695 ermittelten Wärmegrade, so brennt man das Zündungsflämmchen an und reguliert dasselbe dahin, dafs es seiner Gröfse nach der auf dem Gefäfsdeckel befindlichen weifsen Perle p ungefähr gleichkommt. Ferner zieht man das Triebwerk auf, indem man den Knopf b desselben in der Richtung des darauf angegebenen Pfeiles bis zum Anschlag dreht.

Sobald das Erdöl den für den Anfang des Probens vorgeschriebenen Wärmegrad erreicht hat, drückt man mit der Hand den Auslösungshebel k des Triebwerkes, worauf der Drehschieber seine langsame und gleichmäfsige Bewegung beginnt und in zwei vollen Zeitsekunden vollendet. Während dieser Zeit beobachtet man, indem man jede störende Luftbewegung, namentlich auch das Atmen gegen den Apparat vermeidet, das Verhalten des der Oberfläche des Erdöles sich nähernden Zündflämmchens. Nachdem das Triebwerk zur Ruhe gekommen, wird es sofort von neuem aufgezogen; man wiederholt die Auslösung des Triebwerkes und den Zündungsversuch, sobald das Thermometer im Ölgefäfs um $^1/_2$° weiter gestiegen ist. Dies wird von $^1/_2$ zu $^1/_2$° so lange fortgesetzt, bis eine Entflammung erfolgt. Das Zündungsflämmchen wird sich besonders in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier etwas vergröfsern; doch bezeichnet erst das blitzartige Auftreten einer gröfseren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Öles ausdehnt, das Ende des Versuches, und zwar auch dann, wenn das in vielen Fällen durch die Entflammung verursachte Erlöschen des Zündflämmchens nicht eintritt. Derjenige Wärmegrad, bei welchem die Zündvorrichtung zum letzten Male, d. h. mit deutlicher Entflammungswirkung in Bewegung gesetzt wurde, bezeichnet den Entflammungspunkt des untersuchten Erdöles. Nach der Beendigung des ersten Probens ist die Prüfung in der vorgeschriebenen Weise mit einer anderen Menge desselben Öles zu wiederholen.

Zuvor läfst man den erwärmten Gefäfsdeckel abkühlen, während dessen man das Ölgefäfs zu entleeren, im Wasser abzukühlen, auszutrocknen und frisch zu beschicken hat. Auch das in das Gefäfs einzusenkende Thermometer und der Gefäfsdeckel sind vor der Neubeschickung des Ölgefäfses sorgfältig mit Fliefspapier zu trocknen; insbesondere sind auch alle etwa den Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Ölspuren zu entfernen. Vor der Einsetzung des Gefäfses in den Wasserbehälter wird das Wasserbad mittels der Spirituslampe wieder auf 55° erwärmt.

Ergiebt die wiederholte Prüfung einen Entflammungspunkt, welcher um nicht mehr als $^1/_2$° von dem zuerst gefundenen abweicht, so nimmt man den Mittelwert der beiden Zahlen als den scheinbaren Entflammungspunkt an, d. h. als denjenigen Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Barometerstande die Entflammung eintritt. Beträgt die Abweichung des zweiten Ergebnisses von dem ersten 1° oder mehr, so ist eine nochmalige Wiederholung der Prüfung erforderlich.

Wenn alsdann zwischen den 3 Ergebnissen sich gröſsere Unterschiede als $1^1/_2{}^0$ nicht vorfinden, so ist der Durchschnittswert aus allen 3 Ergebnissen als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten. Sollten sich ausnahmsweise stärkere Abweichungen zeigen, so ist die ganze Untersuchung mit gröſserer Sorgfalt zu wiederholen. Ist der eben gefundene, dem Mittelwert der wiederholten Untersuchungen entsprechende Entflammungspunkt niedriger als der nach der Umrechnungstabelle ermittelte maſsgebende Entflammungspunkt, so ist das untersuchte Erdöl den Beschränkungen des § 1 der Verordnung unterworfen.

Will man noch denjenigen Entflammungspunkt ermitteln, welcher bei Zugrundelegung des normalen Barometerstandes (760 mm) an die Stelle des unter dem jeweiligen Barometerstande gefundenen Entflammungspunktes treten würde, so sucht man zunächst in der dem letzteren Barometerstande entsprechenden Spalte der Umrechungstabelle S. 695 diejenige Gradangabe, welche dem beobachteten Entflammungspunkte am nächsten kommt. Hierbei werden Bruchteile von einem halben Zehntel oder mehr für ein volles Zehntel gerechnet, geringere Bruchteile aber unberücksichtigt gelassen. In der Zeile, in welcher die hiernach berechnete Gradangabe steht, geht man bis zu derjenigen Spalte, welche oben mit 760 überschrieben ist. Die Zahl, bei welcher jene Zeile und diese Spalte zusammentreffen, zeigt den gewünschten Entflammungspunkt.

Beispiel: Der Barometerstand betrage 727 mm. Da eine besondere Spalte für 727 in der Tabelle nicht vorhanden ist, so ist die mit 725 überschriebene entsprechende Spalte maſsgebend. Das erste Proben habe ergeben 19,0°, das zweite 20,5°, das hiernach erforderte dritte 19,5°. Der Durchschnittswert beträgt somit 19,67°. Derselbe wird abgerundet auf 19,7°. In der mit 725 überschriebenen Spalte findet man als der Zahl 19,7 am nächsten kommend die Zahl 19,8. In der Zeile, in welcher diese Zahl steht, findet man jetzt in der mit 760 überschriebenen Spalte die fettgedruckte Zahl 21,0. Die letztere ist somit der auf den Normalbarometerstand umgerechnete Entflammungspunkt des untersuchten Erdöles.

Umrechnungstabelle: Barometerstand in Millimetern.

685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	**760**	765	770	775	780	785
Entflammungspunkte nach Graden des hundertteiligen Thermometers.																				
16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	**19,0**	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9
16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	**19,5**	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4
17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	**20,0**	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9
17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	**20,5**	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4
18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	**21,0**	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	**21,5**	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	**22,0**	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	**22,5**	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4
20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	**23,0**	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	**23,5**	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	**24,0**	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	**24,5**	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	**25,0**	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9

Bei der Feststellung dieses Entflammungspunktes von 21° ist man auf grund der Versuche, welche im Kaiserl. Gesundheitsamt und von R. Weber ausgeführt wurden, von der Annahme ausgegangen, daſs der Punkt der Bildung gefahrbringender Dämpfe in der Lampe erst 10° über der Temperatur liegt, bei welcher sich mittels des Abel'schen Apparates entflammbare Dämpfe nachweisen lassen, so daſs bei dem Entflammungspunkt von 21° in den Lampen erst eine Erwärmung des Öles auf 31° gefahrbringend würde. Dieser Unterschied von 10° zwischen Entflammungs- und Gefahrpunkt ist aber nach C. Engler entschieden zu hoch gegriffen. Die Weber'sche Versuchsreihe erscheint ihm nicht geeignet als Grundlage für die Feststellung des gesetzlichen Entflammungsminimums zu dienen, da sie in 350 ccm fassenden Gefäſsen mit nur 20 ccm Öl angestellt sind, somit wenig den thatsächlichen Verhältnissen in der Lampe entsprechen. Es war vorauszusehen, daſs in einem gegebenen Gefäſse die Schnelligkeit und Leichtigkeit der Bildung explosiver Dämpfe von der Ölmenge abhängig sind. Engler fand dem entsprechend bei der Prüfung von sechs verschiedenen Ölen mittels des Abel'schen Apparates unter Anwendung der normalen Füllung von etwa 75 ccm und bei nur 30 ccm Erdöl Unterschiede in der Entflammungstemperatur von 2,5—11,5°.

Es ist ferner zu berücksichtigen, daſs bei zwei verschiedenen Ölsorten von gleichem Entflammungspunkt die Temperaturgrade der Bildung gefahrbringender Dämpfe nicht gleich hoch über dem Abel'schen Entflammungspunkt liegen, weil nicht bloſs die Menge, sondern auch die

Beschaffenheit der flüchtigen Verbindungen den Explosionspunkt eines Öles beeinflufst. Die Gefahr einer Explosion in der Lampe beginnt schon, wenn die Öltemperatur 7—8° über den ABEL-Test gestiegen ist; ein Öl von 21° ABEL-Test wird also bei 28—29° gefahrbringend. Da sich die Temperatur des Öles in der Lampe um 2—5° über die Temperatur der umgebenden Luft erwärmt, da nach den Untersuchungen WEBER's aufserdem auch noch eine besondere Dampfbildung am Dochte stattfindet, so beginnt also mit einem solchen Öl schon bei 24—27°, im Mittel bei 25,5° Lufttemperatur die Explosionsgefahr. Dies ist jedoch eine Luftwärme, die in Deutschland zur Sommerszeit durchweg sehr häufig überschritten wird; auch stark geheizte Zimmer zeigen oftmals diese Temperatur, besonders an der Decke, an welcher ja nicht selten Erdöllampen aufgehängt sind. Wollte man das Publikum auch der wärmeren Hälfte Deutschlands sicher stellen, so müfste unter Zugrundelegung einer Maximaltemperatur von 32° und unter der Voraussetzung gut konstruierter Lampen, in welchen sich das Öl nur um 3° über die umgebende Luft erwärmt, sowie bei einer Differenz von 8° zwischen Gefahrpunkt und ABEL-TEST ein Entflammungsminimum von 27° festgesetzt werden. In England fordert man 73° F. oder 22,8° C. nach dem ABEL'schen Apparat, in Frankreich 35° nach GRANIER, dessen Apparat etwa 6,5—8,5° höhere Zahlen giebt, sonach etwa 26,5—28,5° nach ABEL, und in Zürich 34° mit einem elektrischen Apparat, entsprechend 25—27° nach ABEL. Alle übrigen Staaten verlangen, soweit darin gesetzliche Regelungen überhaupt vorhanden sind, höhere Entflammungsminima. Noch in keinem Lande hat man es gewagt, den gesetzlichen Entflammungspunkt so niedrig zu stellen, wie es in der Kaiserl. Verordnung für das deutsche Reich, geschieht und so wird die Folge der neuen Verordnung sein, dafs nicht blofs das Publikum trotz einer sehr eingreifenden, lästigen und kostspieligen Mafsregel des nötigen Schutzes entbehrt, sonderen auch dafs andern Orts als zu feuergefährlich abgewiesene Öle in Deutschland abgesetzt werden.

Wenn nun aber ENGLER in Rücksicht auf die Verteuerung des Erdöls, welche eine Erhöhung des Entflammungspunktes auf 27° zur Folge haben würde, schliefslich nur 23° fordert, so ist dagegen zu bemerken, dafs, wenn auch bei den meisten Lampen nur eine Temperaturzunahme von 3—5° stattfindet, dies doch keineswegs überall der Fall ist. Bei einer Anzahl Versuche, welche FERD. FISCHER mit guten Brennern (von BECKMANN in Hannover und SCHUSTER und BAER in Berlin), die zum Zweck photometrischer Messungen auf cylindrische Glasbehälter geschraubt waren, wie sie z. B. für Küchenlampen gebraucht werden, stieg die Temperatur des Öles innerhalb drei Stunden bei 21° Zimmertemperatur bei Brennern mit 24 mm Dochtweite, welche 92,5 bis 102 g Erdöl gebrauchten, von 21 auf 30,4 und 30,6°, bei 17 mm Dochtweite und 73 bis 85 g Ölverbrauch auf 31 und 31,2°, bei kleineren Rundbrennern auf 28 und 29,1°. Bei den in Küchen, auf Vorplätzen u. dgl. verwendeten Flachbrennern ist die Temperatursteigerung, wie HÖRLER fand, noch gröfser. Es würde sich daher empfehlen, auch für Deutschland einen Entflammungspunkt von 27° zu fordern. (Pol. Journ. **245.** 165—171. 26. Juli.)

Apparat zur Bestimmung des Stickstoffes von S. GLADDING. (Fig. 5, 6 und 7. Taf. V). Der Apparat ist eine Verbindung des Azotometers mit einer Sprengelpumpe. An das Glasrohr *S* ist seitlich ein engeres Rohr *V* angeschmolzen, welches durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit dem Verbrennungsrohr in Verbindung steht. Zwei durchbohrte Kautschukstöpsel verschliefsen das Rohr *S*. In die Durchbohrung des unteren Stöpsels ist das Barometerrohr *C* 5 mm hoch eingeführt; durch den oberen Stöpsel geht das Rohr *B*, welches auch noch in den unteren hineinreicht, so dafs es sich dicht auf *C* aufsetzt. Die innere Weite von *B* ist nur etwa halb so grofs wie die von *C*. Das Rohr *B* ist mittels eines starkwandigen Kautschukschlauches mit der Quecksilberkugel *X* verbunden, und der Quecksilberabflufs kann durch den Schraubenquetschhahn *A* geregelt werden. Damit der Kautschukschlauch durch den Quetschhahn nicht eingeschnitten wird, ist jener mit einem Lederstreifen umwickelt. Das Barometerrohr *C* ist 45″ lang und unten umgebogen; das aufwärts gerichtete Ende reicht in das Glasrohr *E*, welches in einer Quecksilberwanne steht und durch einen Kautschukschlauch und Quetschhahn *M* mit dem Azotometer *N* verbunden ist. Letzteres steht durch die seitliche Röhre *L* und Kautschukschlauch mit dem Reservoir *F* in Verbindung, welches Kalilauge enthält. Um die Quecksilberpumpe mit der Verbrennungsröhre in Verbindung zu setzen, ist der Kautschukstöpsel *S* an seinem oberen Ende quer eingeschnitten, wie Fig. 6 zeigt. Hierdurch ist eine freie Kommunikation zwischen *V* und der Barometerröhre *C* hergestellt. Die Verbrennungsröhre (Fig. 7) wird folgendermafsen gefüllt. Bis 1: mit trocknem Natriumdicarbonat; bis 2: (etwa 2″ lang) mit ausgeglühtem Asbest; bis 3: mit der zu analysierenden Substanz, welche mit Kupferoxyd gemischt ist. Letzteres ist fein gekörnt wie Seesand und durch Absieben von allem Staub befreit. Es wird zuvor stark geglüht und noch warm mit der Substanz gemischt. Bis 4: folgt eine zweite Schicht von etwa 0,6 g Natriumdicarbonat; hierauf eine Schicht Kupferspäne bis 5 und zuletzt nochmals granuliertes Kupferoxyd (6). Wenn die Analyse beginnen soll, füllt man das Azotometer bis zu dem oberen Glashahn *H* mit Kalilauge, dann dreht man die Gaslampen unter 6 auf und setzt zugleich die Pumpe in Gang. Sobald ein vollständiges Vakuum erreicht und das Kupferoxyd in 6 rotglühend ist, wird die Lampe unter 1 entzündet und das Natriumdicarbonat gerade nur

so stark erhitzt, daſs es Kohlensäure langsam abgiebt, die Wärme sich aber nicht auf den Raum 3 fortpflanzt.

Ist die Röhre mit Kohlensäure gefüllt, so wird die Lampe ausgedreht und die Pumpe von neuem in Bewegung gesetzt. Hierdurch werden die letzten Spuren von Gas vertrieben. Durch Erhitzen des in 4 enthaltenen Dicarbonats füllt man dann die Röhre von neuem mit Kohlensäure und beginnt dann erst die Verbrennung. Ehe dies geschieht, ist das Gas aus dem Azotometer auszutreiben und dasselbe bis *H* mit Kalilauge zu füllen. Zu diesem Zwecke senkt man zuerst das Reservoir *F* bis unter den Quecksilberspiegel in der Wanne, saugt durch den bei *H* über den Hahn geschobenen Kautschukschlauch, bis das Quecksilber im Azotometer bis *L* emporgestiegen ist, und schlieſst in diesem Moment den Quetschhahn *M*. Nun hebt man bei geöffnetem Hahn *H* das Reservoir so hoch, daſs sich das Azotometer bis zu seinem Nullpunkt füllt, und schlieſst *H*. Endlich senkt man *F* wieder bis unter den Quecksilberspiegel, wodurch eine Druckverminderung innerhalb des Apparates, folglich ein Saugen aus der Verbrennungsröhre bewirkt wird. Die Stärke dieser Druckverminderung läſst sich sehr leicht regulieren, und man verhütet dadurch ein Aufblasen der Verbrennungsröhre. — Soll der Apparat frisch gefüllt werden, so stellt man das Quecksilber wieder durch Saugen auf die Höhe *L*, öffnet *H*, zieht das Reservoir *F* von dem Kautschukschlauch, läſst die Kalilauge auslaufen und kann nun die Röhre mit Säure und Wasser reinigen. (Chem. N. **46**. 39—40. 28. Juli New-York).

Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft, von P. Margis in Paris. (D. P.). Sauerstoff für technische Zwecke stellt P. Margis in Paris durch Dialyse (Diffusion) der atmosphärischen Luft mittels eines eigentümlichen Dialysierapparates her. Es wird dabei atmosphärische Luft mittels einer Pumpe oder eines Saugapparates angesaugt und wiederholt durch eine Kautschukmembran hindurchgedrückt. Beim Durchdrücken durch eine Membran erhält man ein Gemenge von etwa 40 p. c. Sauerstoff und 60 p. c. Stickstoff, beim Durchgange durch eine weitere Membran ein Gemenge von etwa 60 p. c. Sauerstoff und 40 p. c. Stickstoff, beim Durchgange durch eine dritte Membran ein Gemenge mit 80 p. c. Sauerstoff, und beim Durchgange durch eine vierte Membran ein Gas mit 95 p. c. Sauerstoff. Zur Herstellung der Membranen wird Taffet in eine Lösung getaucht, welche besteht aus: 400 Gewichtstln. Schwefelkohlenstoff oder leichtem Petroleumäther von 0,65 spez. Gewicht, 20 Tln. Normalweingeist, 10 Tln. Äther und 50 Tln. Kautschuk. Nach der schnell vor sich gehenden Verdunstung des Lösungsmittels ist der Taffet mit einer sehr dünnen und geschmeidigen Kautschukschicht bedeckt. Dieser einfache oder mehrfach über einander gelegte Taffet wird zwischen zwei Drahtgewebe gesteckt und bildet die Dialysiermembranen.

Der in Fig. 8 auf Taf. V dargestellte, in Deutschland patentierte Dialysierapparat verrichtet drei aufeinander folgende Arbeiten: die Ansaugung und Hindurchdrückung der Luft durch die Membranen, die Dialyse und die Austreibung des Stickstoffes. In der Zeichnung ist anstatt einer Luftpumpe, die ebenfalls sehr gut anwendbar ist, ein Saugapparat mit Dampfstrahl dargestellt.

Der in beschriebener Weise präparierte Taffetsack *a*, der durch ein inneres Gerippe von galvanisiertem Eisen gehalten wird, steckt in einer Trommel *b* von Eisenblech, deren Böden aus Drahtgewebe *c* bestehen, so daſs die Luft frei um den Sack zirkulieren kann. Durch eine Kautschukröhre *d*, die durch eine innere steife Spirale gehalten wird, ist der Sack *a* mit dem Saugapparate *e* verbunden. Dieser Saugapparat besteht aus einer Reihe konischer Schälchen *f*, welche nicht dicht zusammengeschoben, sondern durch kleine Zwischenräume getrennt sind. Der durch das Rohr *g* eintretende Dampfstrahl trifft den ersten Kegel *f* und bewirkt einen seitlichen Zug. Der Dampfstrahl und die aus dem ersten Kegel gedrückte Luft treffen in derselben Weise den zweiten Kegel und so fort. Mit vier oder fünf solchen Kegeln kann man mittels eines verhältnismäſsig sehr schwachen Dampfstrahles ein beträchtliches Gasvolum ansaugen und fortdrücken. Der Saugapparat *c* erzeugt eine Luftverdünnung in dem Sacke *a*; die äuſsere Luft wird durch den Taffet hindurchgedrückt; da aber der Sauerstoff in gröſserer Menge hindurchzieht als der Stickstoff, so wird die durchziehende Luft reicher an Sauerstoff als die atmosphärische Luft und enthält etwa 40 p. c. Sauerstoff und 60 p. c. Stickstoff.

Der Dampf und die sauerstoffreichere Luft werden in den Kühlapparat *h* gedrückt, wo sich der Dampf in der Trommel *i* kondensiert, während das gasförmige Gemenge durch ein oberes Knierohr *k* entweicht und in den zweiten Apparat *l* tritt. Dieser Apparat besteht aus einer hermetisch geschlossenen Trommel von Eisenblech, die einen dem Sacke *a* gleichenden Taffetsack *m* enthält. Die Trommel *l* hat zwei Knieröhren *n* und *o*, die erstere zum Einlassen der sauerstoffreichen Luft, die andere zum Auslassen der überschüssigen Gase. Das Rohr *o* taucht in das Wasser *p*, dessen Höhe man verändern kann, um den Druck in dem Apparate *l* zu regulieren. Durch das Rohr *o* entweicht der nicht dialysierte Stickstoff, welcher sich auſserhalb des Sackes *m* ansammelt, durch die Flüssigkeit *p* in die Atmosphäre. Die Ansaugung für den Sack *m* wird durch einen zweiten Saugapparat *e* bewirkt, der dem ersten ganz gleich ist. Die durch den Sack *m* dialysierte Luft enthält etwa 60 p. c. Sauerstoff und 40 p. c. Stickstoff. Diese Luft kann abermals durch ein Rohr in ein Kühlfaſs *h* und von da in einen dritten Apparat *l* geleitet werden.

Gewöhnlich werden, wie in der Zeichnung dargestellt, vier Apparate verwendet. Beim Austritte aus dem vierten Apparate wird die ungefähr 95 p. c. Sauerstoff enthaltende Luft in einem Gasometer angesammelt.

Durch die obigen vier Dialysen, welche die atmosphärische Luft in dem Apparate durchmacht, erhält man nach und nach die Verhältnisse von 40, 60, 80 und 95 p. c. Sauerstoff. Der durch die erste Dialyse erhaltene Sauerstoff ist schon kräftig genug, um die Leuchtkraft eines reichen Gases oder Kohlenwasserstoffes sehr bedeutend zu vergrößern, nach Angabe des Erfinders zu verzehnfachen; er besitzt überdies alle zu metallurgischen Zwecken erforderlichen Eigenschaften. (D. Ind.-Ztg. **23.** 314. 9. Aug.)

Über die Anfertigung und Korrektion von Büretten von Wilh. Ostwald. Eine einfache Methode, die Korrektionen käuflicher Büretten zu ermitteln, besteht darin, die Bürette mit destillirtem Wasser von Normaltemperatur zu füllen und dasselbe successive in Portionen von 2—5 ccm in ein tarirtes Kölbchen auslaufen zu lassen. Durch Wägung dieser Quantitäten erfährt man den wahren Inhalt der Bürette zwischen den abgelesenen Teilstrichen; die Differenz zwischen den gefundenen und den abgelesenen Wassermengen ist die gesuchte Korrektion für die betreffende Stelle. Die Wägungen brauchen nur mäßig genau (bis auf einige Milligramme) ausgeführt zu werden und beanspruchen daher wenig Zeit. Man wird dieses Verfahren dann wählen, wenn es sich gelegentlich einmal um die Korrektion einer einzelnen Bürette handelt. Hat man jedoch die Arbeit häufiger vorzunehmen oder vornehmen zu lassen, so empfiehlt sich der folgende Apparat.

Das obere Rohr einer Pipette von 2, resp. 5 ccm Inhalt (Fig. 9, Taf. V.) erhält über und unter dem Strich eine Teilung, welche direkt $^1/_{100}$ ccm ablesen und $^1/_{1000}$ schätzen läßt; die Teilung braucht sich nur auf einige Zehntel Kubikzentimeter nach beiden Seiten zu erstrecken, muß aber möglichst genau sein. Unterhalb der zweiten Marke am unteren Rohr der Pipette wird seitlich ein Rohr angeschmolzen, welches parallel der Pipette nach oben geführt und abgeschnitten ist. Dasselbe wird mittels Gummischlauch und Quetschhahn mit der zu kalibrierenden Bürette verbunden; ein zweiter Quetschhahn verschließt die Meßpipette am unteren Ende. Um diese einfache Vorrichtung zu benutzen, hat man nur die Bürette mit Wasser zu füllen und dafür Sorge zu tragen, daß in den Verbindungsröhren keine Luftblase bleibt. Man beginnt damit, das Wasser in der Bürette auf Null einzustellen, indem man den Hahn *a* öffnet. Darauf läßt man aus der Pipette das Wasser bis zur unteren Marke ausfließen. Jetzt wird *a* wiederum geöffnet; man stellt das Wasser in der Bürette genau auf den Teilstrich 2 ein und liest am geteilten Rohr der Pipette unmittelbar das wahre Volum dieses Raumes mit einer Genauigkeit von 0,001 ccm ab, indem man die Zehntel der Teilung schätzt. Entleert man die Pipette wieder bis zur unteren Marke, so kann man die Messung zwischen 2 und 4 ccm vornehmen und so fort. Jede einzelne Messung erfordert bei einiger Übung weniger als eine Minute Zeit, so daß man eine Bürette von 30 ccm Inhalt bequem in einer Virtelstunde kalibrieren kann.

Die Korrektionstabelle wird entworfen, indem man die zu je 2 ccm gehörigen Korrektionsgrößen der Reihe nach addiert, für die zwischen liegenden Kubikzentimeter die Mittelwerte der angrenzenden Messungen interpoliert und die erhaltenen Zahlen auf zwei Stellen abrundet. Die nachstehende Tabelle läßt den Gang der Rechnung überschauen:

An der Meßpipette abgelesen		Korrektion	Korrektion zwischen 0 und		(interpoliert)	
Zwischen 0 und 2	2,006	+0,006	2	+0,006	1	+0,003
„ 2 „ 4	2,010	+0,010	4	+0,016	3	+0,011
„ 4 „ 6	2,008	+0,008	6	+0,024	5	+0,020
„ 6 „ 8	1,998	—0,002	8	+0,022	7	+0,023
„ 8 „ 10	1,994	—0,006	10	+0,018	9	+0,020
. . .	.	.	.	.	.	.
. . .	.	.	.	.	.	.

Korrektionstabelle.

Von 0 bis 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Korr. ±0,00	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02.

Diese Rechnung gilt unter der Voraussetzung, daß die Pipette zwischen ihren beiden Strichen genau 2 ccm faßt. Um diese Voraussetzung zu prüfen, eventuell die nötige Korrektion zu bestimmen, entleert man die Pipette 10 bis 20 mal in ein tariertes Glas, bestimmt das Gewicht des Wassers und daraus den Inhalt der Fipette. Es waren bei 15maligem Entleeren gefunden worden 29,9625 g Wasser statt 30,0000, somit enthielt die Pipette 1,9975 g statt 2,0000 oder war um 0,0025 g zu klein. Daraus folgt, daß jede Ablesung um ebensoviel zu vermindern ist; die vorige Tabelle verwandelt sich dadurch in folgende:

		Korrektion	Gesamtkorrektion		(interpoliert)	
0—2	2,0035	+ 0,0035	0—2	+ 0,0035	1	+ 0,0018
2—4	2,0075	+ 0,0075	0—4	+ 0,0110	3	+ 0,0073
4—6	2,0055	+ 0,0055	0—6	+ 0,0165	5	+ 0,0138
6—8	1,9955	— 0,0045	0—8	+ 0,0120	7	+ 0,0143
8—10	1,9915	— 0,0085	0—10	+ 0,0035	9	+ 0,0078

Endgültige Korrektionstabelle.

Von 0 bis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Korr.	+0,00	+0,00	+0,01	+0,01	+0,01	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01	±0,0.

Um die Anbringung der Korrektion bei der Arbeit möglichst bequem zu haben, legt man neben die Bürette einen Streifen steifes Papier von gleicher Länge, markiert den Nullstrich der Bürette und schreibt die Korrektionen für jedes Kubikzentimeter neben den entsprechenden Teilstrichen auf dem Streifen nieder; beim Gebrauch hängt derselbe in der richtigen Lage neben der Bürette, und jede Ablesung wird erst nach Anbringung des gleichzeitig abgelesenen Korrektionswertes niedergeschrieben.

Zur Vermehrung der Genauigkeit kann man das untere Rohr der Pipette bei der Marke verjüngen; auch muſs die Ausfluſsspitze ziemlich eng sein, damit die nachbleibende Benetzung, dem langsamen Ausfluſs entsprechend, gering und gleichförmig ausfällt. Bei Wiederholung der Messungen an einer und derselben Bürette differieren die einzelnen Ablesungen bis um ± 0,01 ccm, den Ablesefehler in der Bürette selbst. Die Gesamtkorrektionen zeigen keinen gröſseren Fehler da die einzelnen Ablesefehler an der Bürette sich ausgleichen und die an der Meſspipette kaum ins Gewicht fallen. (J. p. Ch. [2] **25**. 452—458. Ende Juni [April] Riga.)

Neuer Apparat für Gasanalyse von N. W. Sokoloff. Einige Mängel am Doyer'schen Apparate haben den Vf. veranlaſst, einen neuen zu erfinden, welcher durch die Einfachheit der Konstruktion einem Anfänger die Möglichkeit giebt, zu operieren und doch in seiner Sicherheit den besten anderen nicht nachsteht. Die Abbildung (Fig. 10, 11 u. 12, Taf. V.) zeigt, daſs der Apparat im ganzen dem Bunsen'schen Eudiometer ähnlich ist, nur hat er zwei Gasleitungsröhren *K* und *N*. Das Gasleitungsrohr *K* fängt von oben an, biegt sich parallel mit dem Eudiometer nach unten, bildet einen geraden Winkel, läuft horizontal und biegt sich nach oben. Der wieder nach oben laufende Teil muſs wenigstens 8,5″ haben, mit einer Öffnung endigen und sich in der Quecksilberwanne *J* befinden. Das untere Stück des Rohres *K* hat einen Strich, der sich in derselben Höhe befindet wie die Öffnung am Ende. Das Rohr *N* fängt vom unteren Ende des Eudiometers an, beschreibt einen rechten Winkel, geht horizontal in einem Niveau mit dem Knie *K*, dann macht es einen zweiten Winkel und endigt mit einer Ampula, die eine Seitenröhre hat. Der ganze untere Teil, der in Fig. 10 mit Punkten angegeben ist, ist in ein Roheisenguſs-Postament eingekittet. Das ganze Eudiometer ist mit einer weiten Glasröhre *B* umgeben, die während der Analyse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gefüllt wird, und durch deren Deckel der Rührstock *E* geht. Der Deckel hat noch eine andere Öffnung, in die das Thermometer eingefügt ist. Endlich ist dieser Deckel mit zwei Klemmschrauben *F*,*F* versehen, in welchen die isolierten Elektroden des Eudiometers befestigt sind. Auf der eisernen Stange *G* befindet sich ein beweglicher, hölzerner Halter, auf dem die Glaskugel *H* liegt. Diese Kugel wird durch einen Kautschukschlauch, der eine Klemmschraube *M* hat, mit der Seitenröhre von *N* verbunden. Die Glasglocke *L* mit dem gläsernen Hahn dient zur Einsammlung und Verschluckung der zu analysierenden Gase. Die Glocke muſs eine solche Länge haben, daſs, wenn sie auf den Boden der Quecksilberwanne gestellt wird, die Öffnung der Leitungsröhre *K* gerade den Glashahn berührt. Um den Apparat mit Quecksilber zu füllen, schraubt man die Klemme am Kautschukrohr fest und gieſst Quecksilber in die Glaskugel. Darauf dreht man den ganzen Apparat um, schraubt die Klemmschraube los, damit das Quecksilber die Luft aus Ampula *N* verdränge, und dreht man dann den Apparat wieder um. Wenn das ganze Eudiometer mit Quecksilber gefüllt ist, so fängt letzteres an, aus der Öffnung *K* auszuflieſsen. Dann schraubt man die Klemmschraube zu und gieſst Quecksilber in die Wanne, bis das Niveau desselben einen Finger breit höher als die Öffnung *K* steht. In die Röhre *B* wird soviel Wasser gegossen, daſs es zwei Finger breit höher, als die Biegung der Gasleitungsröhre *K* steht. Um den Apparat zu füllen, sind ungefähr 500 ccm Quecksilber nötig. Die weite Glasröhre faſst 2 l Wasser.

Wenn die Glocke *L* mit dem Gase gefüllt ist, drückt man sie mit der Hand auf den Boden der Quecksilberwanne und läſst die Kugel *H* herab, um das Gas in das Eudiometer einzulassen. Das Volum des Gases wird bei gewöhnlichem Drucke abgelesen; zu dem Zwecke muſs man das Quecksilber in der Glaskugel auf ein Niveau mit dem Quecksilber im Eudiometer stellen. Selbst-

verständlich ist, daſs dadurch das Quecksilber in den beiden Knieen der Röhre *K* auf gleiche Höhe zu stehen kommt.

Der beschriebene Apparat kann den Druck bei Explosionen stets gut aushalten, dazu dient folgendes Beispiel: In das Eudiometer lieſs man 5 ccm Luft und 35 ccm Knallgas ein und darauf den elektrischen Funken durchschlagen; die Explosion erfolgte ohne den geringsten Stoſs und das Volum des zurückgebliebenen Gases betrug 5 ccm. Während der Explosion muſs die Klemmschraube geöffnet sein. Um nach der Explosion das Gas, welches zurückgeblieben ist, auf gewöhnliche Temperatur abzukühlen und zu messen, genügt es, den Rührstock einigemal aufzuheben. Eine Reihe Luftanalysen haben den Vf. überzeugt, daſs zehn Minuten dazu hinreichen, eine Analyse zu vollziehen.

Die Analysen durch Verschluckung der Gase werden folgendermaſsen vollzogen: 1. Nach der Abmessung des Volums des Gasgemisches in dem Eudiometer bringt man das Gas wieder unter die Glocke, öffnet den Hahn, läſst die Reaktivlösung hinein und schüttelt. 2. Um das zurückgebliebene Gas zu messen, drückt man die Glocke wieder nach unten und befestigt sie in dieser Stellung. Danach gieſst man einen Teil des Quecksilbers aus der Wanne ab, so daſs man das Ende der Röhre *K* sehen kann. 3. Man schraubt die Klemmer los, läſst die Glaskugel herunter, hebt dann die Kugel bis zur Höhe des zu erwartenden Volums des zurückgebliebenen Gases, damit das Gas nur allmählich in das Eudiometer eindringt und die Reaktivlösung bis zum Striche der Röhre *K* kommt. 4. Das Quecksilber wird in der Kugel auf dasselbe Niveau gestellt, wie dasjenige im Eudiometer, und darauf das Volum abgelesen.

Um das Reagens aus der Glocke herauszunehmen, genügt es, die Glocke wieder herunter bis auf den Boden zu drücken, den Hahn zu öffnen, um das Reagens in den oberen Teil der Glasglocke zu lassen, von wo es leicht beseitigt und mit neuem vertauscht werden kann.

Es ist selbstverständlich, daſs das Gasgemisch unter der Glocke ebenso gut mit festem als mit flüssigem Reagens verschluckt werden kann. Im ersten Falle braucht man nur ein Stück Kali oder ein anderes Reagens unter die Glocke zu bringen. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1167—72).

Die Thermodynamik chemischer Vorgänge,

von

H. Helmholtz.

Bearbeitet von Fr. Niemöller.

I.

In der Einleitung dieser Abhandlung, die in meinem vorigen Referate (S. 648) angeführt wurde, stellt Helmholtz Betrachtungen an über Wärmeentwickelung, resp. Wärmebindung eines konstanten galvanischen Elementes, und gelangt dabei mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie zu Resultaten, die mit den bisherigen, namentlich von Thomson (Phil. Mag. [4.] **2.** 2. 1851) entwickelten Anschauungen zum Teil im Widerspruche stehen.

Nach der Theorie von Thomson muſs die elektromotorische Kraft eines Elementes, z. B. eines Daniell'schen, sich berechnen lassen aus den Wärmetönungen der chemischen Prozesse, die beim Durchgange des Stromes 1 in der Zeit 1 stattfinden. Z. B. wäre die elektromotorische Kraft von 1 Daniell gleich $W(ZnSO_4) - W(CuSO_4)$. Der Beweis, der in modifizierter Gestalt in viele Lehrbücher übergegangen ist, ist in seinen Grundzügen folgender:

Man denke sich einen Strom, erzeugt durch Rotation einer Metallscheibe, auf welche ein konstanter Magnet induzierend einwirkt. An der Scheibe soll eine Feder schleifen. Verbindet man nun die Feder durch einen Draht mit der leitenden Achse der Scheibe, so entsteht ein Strom i in dem Drahte. Der Magnet übt auf den Strom eine Kraft aus, die verzögernd auf die Rotation einwirkt; die Arbeit, welche in der Zeit 1 aufgewendet werden muſs, um die Rotationsgeschwindigkeit ω konstant zu erhalten, können wir in Kalorien durch $k\omega i$ ausdrücken, wo k konstant ist. Der Strom werde durch eine elektrolysierbare Flüssigkeit geleitet, so wird für Zerlegung der Flüssigkeit die Wärme $i\vartheta\varepsilon$ in der Zeit 1 verbraucht, worin ε das Gewicht der Lösung, welches in der Zeit 1 vom Strome 1 zerlegt wird, und ϑ die Wärme, die bei der Scheidung einer Gewichtseinheit Lösung verbraucht wird. Ist noch w der Gesamtwiderstand der Leitung, so muſs $k\omega i = wi^2 + \vartheta\varepsilon i$ sein, woraus folgt:

$$1)\qquad i = \frac{k\omega - \vartheta\varepsilon}{w}.$$

Die Diskussion dieser Gleichung zeigt, daſs i positiv oder negativ sein kann, je nach der Gröſse der Rotationsgeschwindigkeit. Hat ω den speziellen Wert $\Omega = \frac{\vartheta\varepsilon}{k}$, so ist bei dieser Rotationsgeschwindigkeit $i = 0$. Man muſs annehmen, daſs die Flüssigkeit eine elektromotorische Kraft $\vartheta\varepsilon$ entwickelt, welche der elektromotorischen Kraft $k\omega$ der Induktion das Gleichgewicht hält.

Ist ω kleiner als Ω, so ist i negativ; der chemische Prozeſs, der bei groſser Rotationsgeschwindigkeit Folge des Stromes war, ist bei kleiner Ursache eines Stromes. Setzt man i' statt $-i$, so ist $\vartheta\varepsilon = wi' + k\omega$, oder:

$$2)\qquad \vartheta\varepsilon\iota' = w\iota'^2 + k\omega\iota'.$$

Diese Gleichung ist für die Thomson'sche Theorie sehr wichtig. Das Glied $k\omega\iota'$ bedeutet eine Arbeit, die der Strom in der Zeiteinheit leistet, denn bei der jetzigen Stromrichtung wirkt derselbe beschleunigend auf die Rotation der Scheibe; $w\iota'^2$ ist die im Stromkreise erzeugte Wärme. $\vartheta\varepsilon\iota'$ ist eine Wärmemenge, die im Elemente entwickelt würde, wenn das Gewicht $\varepsilon\iota'$ sich auſserhalb des Stromkreises chemisch verbinden würde. Diese Wärme tritt also im Elemente nicht auf, sondern wird teils in Arbeit, teils in Wärme umgesetzt, die im ganzen Stromkreise erscheint. *Nach der Thomson'schen Theorie geht alle chemische Wärme in elektrische Energie über.*

Von den vielen Einwänden, die gegen diese Theorie erhoben worden sind, und worauf wir später zurückkommen, erwähnen wir vorläufig nur einen. Nach dieser Theorie entfällt von der ganzen Wärme, die im Stromkreise entwickelt wird, auf das Element der Anteil $w'\iota^2$, wenn w' der Widerstand desselben ist. Diese Wärme kann zwar sehr klein, aber nie negativ werden. Nun sind aber schon seit längerer Zeit Ketten bekannt, die gleichzeitig Stromarbeit und Kälte im Elemente liefern, ohne daſs man diese Absorption von Wärme auf Rechnung sekundärer Prozesse setzen könnte.

Bei der fundamentalen Bedeutung, welche diese Frage für die Theorie der Elektrizität besitzt, ist es wichtig, die Gröſse der während des Stromdurchganges im Elemente entwickelten oder absorbierten Wärme γ zu messen. Die dem Widerstande und dem Quadrate der Stromstärke proportionale Wärme ist von dieser durchaus zu trennen, ein Umstand, der die kalorimetrische Messung sehr erschwert. Nach einem von Helmholtz aufgestellten Satze kann man jedoch diese Wärme γ aus der Ab- oder Zunahme der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur des Elementes berechnen.

Nach diesem Satze absorbiert das Element Wärme, wenn die elektromotorische Kraft mit der Temperatur wächst, im umgekehrten Falle giebt es Wärme ab. Steigt die Kraft um π Prozent, wenn die Temperatur von t^0 auf $(t + 1)^0$ erhöht wird, und ist W die ganze für Stromarbeit abgegebene Wärme, so ist:

$$3)\qquad \gamma = \frac{W.(273 + t)\pi}{100}$$

die vom Elemente absorbierte Wärme.

Wir rekapitulieren den Beweis etwas ausführlicher, weil der Begriff der ganzen Energie eines Körpers dabei in Anwendung kommt.

Den Begriff der ganzen Energie wollen wir an einem Beispiele erläutern. Wenn ein frei fallender Körper von der Masse m in der Nähe der Erdoberfläche die Strecke s zurücklegt, so ist bekanntlich die erlangte Geschwindigkeit $v = \sqrt{2sg}$, wenn die Anfangsgeschwindigkeit Null ist ($g = 9806$ mm). Sind r_1 und r die Entfernungen des Körpers vom Erdzentrum zu Anfang und Ende der Bewegung, so ist auch:

$$\frac{mv^2}{2} + mg\,(r - r_1) = 0,$$

oder:

4) $$\frac{mv^2}{2} + mgr = mgr_1 = U,$$

wo U eine Konstante bezeichnet. Man nennt nun die die Geschwindigkeit enthaltende Größe $\frac{mv^2}{2}$ die kinetische Energie des frei fallenden Körpers, das Glied mgr, welches von der Stellung des Körpers vom Erdzentrum abhängt, die potentielle Energie. Beide Energien zusammen bilden die ganze Energie. Die Gleichung (4) sagt aus, daſs die ganze Energie U während der Bewegung ungeändert bleibt.

Man kann auch von der ganzen Energie eines ruhenden Körpers sprechen, insofern er aus einem Systeme von Massenpunkten besteht. Leistet ein Körper keine äuſsere Arbeit, und findet keine Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, so bleibt die ganze Energie konstant, welche Veränderungen auch im Inneren vor sich gehen mögen. Gieſst man vorsichtig Wasser auf Schwefelsäure, so suchen die Attraktionskräfte allmählich einen Gleichgewichtszustand herzustellen. Bei diesem Vorgange nimmt die von der gegenseitigen Stellung der Moleküle abhängige potentielle Energie ab, dagegen die kinetische Energie, welche sich zum Teil in Temperaturerhöhung zeigt, zu, die ganze Energie bleibt aber konstant, wenn obige Bedingungen erfüllt sind.

Um nun den Helmholtz'schen Satz zu beweisen, betrachten wir ein konstantes galvanisches Element, dessen elektromotorische Kraft E ist. Die ganze Energie sei U. Während der kleinen Zeit dt geht ein Strom i, also die Strommenge $idt = di$ durch den Schlieſsungsdraht, so ist die vom Elemente geleistete äuſsere Arbeit in Kalorien gleich Edi. Die ganze (innere) Energie nehme um dU zu (wobei dU auch negativ sein kann), und das Element nehme während des Stromdurchganges von auſsen die Wärme dQ auf, so muſs nach dem Gesetze von der Erhaltung der Energie:

5) $$dQ = dU + Edi$$

sein. —

Schlieſst man Diffusionsvorgänge aus, so ist U nur abhängig von der absoluten Temperatur $\vartheta = 273 + t$ des Elementes und von der Menge Elektrizität, die zu Beginn der kleinen Zeit dt durchgeflossen ist, d. h. U ist Funktion von ϑ und i. Also ist:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial U}{\partial i} di.$$

Setzt man:

5a) $$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = c_i, \quad \frac{\partial U}{\partial i} + E = \gamma_\vartheta,$$

so ist:

5b) $$dQ = c_i d\vartheta + \gamma_\vartheta di.$$

Diese Gleichung läſst die physikalische Bedeutung der Gröſsen c und γ erkennen. c bedeutet die spezifische Wärme des Elementes zu Beginn des Stromüberganges di, *während γ die Wärme ist, die man von auſsen bei der Temperatur ϑ während des Durchganges des Stromes 1 in der Zeit 1 dem Elemente zuführen müſste, um die Temperatur konstant zu erhalten.*

Diese Betrachtungen wenden wir nun auf ein reversibles Element an und unterwerfen dasselbe folgendem umkehrbaren Kreisprozesse:

a. Das Element von der Temperatur ϑ werde in ein Reservoir gestellt, daſs seine Temperatur konstant erhalten bleibe, und es gehe der Strom di durch. Das Element nimmt dabei die Wärme $dQ_1 = \gamma_\vartheta di$ auf, wie aus 5b) folgt.

b. Der Strom werde unterbrochen, das Wasser des Reservoirs werde allmählich von ϑ auf die etwas höhere Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ erwärmt, aber so langsam, daſs der Temperaturunterschied vom Reservoir und Element als verschwindend klein in jedem Augenblicke betrachtet werden könne. Dabei nimmt das Element die Wärme $dQ_2 = c_{i+di} d\vartheta$ auf.

c. Der Strom di gehe in umgekehrter Richtung durch das Element, das Reservoir werde auf der Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ erhalten; dann ist die abgegebene Wärme:

$$-dQ_3 = -\gamma_{\vartheta+d\vartheta} di.$$

d. Das Reservoir werde allmählich abgekühlt, in umgekehrter Weise wie bei b), dann ist die abgegebene Wärme $= -dQ_4 = -c i d\vartheta$. Man kann die vier Operationen offenbar in umgekehrter Reihenfolge vollziehen.

Dividiert man jede ausgetauschte Wärmemenge durch die Temperatur, bei welcher der Austausch stattfand, so muſs nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie die Summe dieser Quotienten verschwinden. Bei der Operation a. ist die Temperatur ϑ, bei c. $\vartheta + d\vartheta$, bei b., und d kann man als die mittlere Temperatur $\vartheta + \frac{d\vartheta}{2}$ annehmen. Demnach ist:

$$\frac{dQ_1}{\vartheta} + \frac{dQ_2}{\vartheta + \frac{d\vartheta}{2}} - \frac{dQ_3}{\vartheta + d\vartheta} - \frac{dQ_4}{\vartheta + \frac{d\vartheta}{2}} = 0,$$

oder:

$$\frac{c_{i+di} - c_i}{\vartheta + \frac{d\vartheta}{2}} . d\vartheta - \left(\frac{\gamma_{\vartheta+d\vartheta}}{\vartheta + d\vartheta} - \frac{\gamma_\vartheta}{\vartheta}\right) di = 0.$$

Dividiert man durch $d\vartheta . di$, so folgt hieraus, daſs:

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial c}{\partial i} = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\gamma}{\vartheta}\right)$$

sein muſs.

Aus 5a) findet man, daſs:

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta \partial i} = \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial i} + E\right) - \frac{\gamma}{\vartheta^2}$$

ist. Hieraus folgt die Beziehung:

6) $$\gamma = \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta}.$$

Den Differentialquotienten $\frac{\partial E}{\partial \vartheta}$, welcher die Zunahme der elektromotorischen Kraft des Elementes bei Steigerung der Temperatur um 1° bezeichnet, kann man experimentell ermitteln. Nimmt die elektromotorische Kraft um π Prozent zu für 1°, so ist:

$$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} : E = \pi : 100,$$

also ist:

7) $$\gamma = \frac{\vartheta E \pi}{100}.$$

Da Ei die in der Zeit 1 vom Strom i geleistete Arbeit bezeichnet, also E die Arbeit des Elementes für Zeiteinheit und Stromeinheit, so ist nach der aus Gleichung 5b) folgenden Erklärung von γ der Helmholtz'sche Satz bewiesen.

Versuche über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur hat Helmholtz bei mehreren streng reversiblen Ketten ausgeführt. Besonders stark war die Abnahme der Kraft bei der Kette von L. Clark, wo in konzentrierter Zinklösung eine Schicht von Mercurosulfat auf Quecksilber als Anode diente, und die Kathode durch amalgamiertes Zink gebildet wurde. Nach Clark beträgt die Abnahme der Kraft bei Steigerung der Temperatur um 1° C. etwa 0,06 p. c. Das Maximum tritt nach Helmholtz ein, wenn man Pulver von Zinksalz sowohl auf dem Quecksilber zwischen dessen Sulfat als auch auf dem flüssigen Zinkamalgam ruhen läſst. Dann ist $\pi = -0{,}08$ p. c. (Versuchstemperatur 20°). Bei stark verdünnter Zinklösung war $\pi = -0{,}03$ p. c. Nach unserer Formel giebt die Clark'sche Kette Wärme ab in der Zelle, und zwar ist dieser Betrag bei konzentrierter Lösung etwa $^1/_4$ der im Schlieſsungsdrahte verbrauchten Wärme. Bei verdünnter Lösung ist der Betrag nur $^1/_{10}$. Helmholtz erklärt das Verhalten

dadurch, daſs bei konzentrierter Lösung das vom Strome gebildete Zinksulfat sich nicht mehr auflösen kann, daher die stärkere Wärmeentwickelung, weil die latente Wärme der Lösung gespart wird.

Bei einer Kette, ähnlich der CLARK'schen, worin aber das Mercurosulfat durch Kalomel und der Zinkvitriol durch Zinkchlorid ersetzt war, nahm die Kraft mit der Temperatur zu, π ist positiv, also gehört diese Kette zu den wärmebindenden, die zum Teil auf Kosten der thermometrischen Wärme der Umgebung arbeiten.

Reversible Daniells, worin Zink in Zinkvitriol taucht, zeigen Abnahme der Kraft bei steigender Temperatur, wenn die Zinklösung konzentriert ist, Zunahme bei stark verdünnter Zinklösung. Beträgt das spez. Gewicht der Zinklösung 1,04, und ist die Kupferlösung konzentriert, so ist die elektromotorische Kraft der Kette von der Temperatur nicht merklich abhängig. In diesem Falle würde das Verhalten der Kette der THOMSON'schen Theorie nicht widersprechen.

Briefliche Mitteilung. *Geehrte Redaktion.* Da in neuerer Zeit einige Publikationen erschienen sind, welche versuchen, der von uns gefundenen unumstöſslichen Thatsache eines chemischen Unterschiedes zwischen lebendem und abgestorbenem Protoplasma eine andere Deutung zu geben, und Ihr wertes Journal davon Notiz genommen hat, so gestatten Sie wohl einige Gegenbemerkungen.

Die im Chemischen Centralblatte Nr. 36 veröffentlichte Meinung MORI'S, daſs es sich bei der Silberabscheidung durch unser Reagens um Formaldehyd handele, ist irrig. Es lassen sich in den von uns verwendeten Objekten keine Spuren flüchtigen Aldehydes nachweisen. Wir haben in unserer Schrift* ausführlich dargelegt, daſs kein extrahierbarer oder flüchtiger Aldehyd die Silberreduktion bewirkt. Die Massenreduktion des Silbers durch lebende Zellen (bis 47 p. c. der Trockensubstanz) beweist, daſs der Hauptbestandteil derselben reagiert. Das von MORI noch angewandte Reagens: Fuchsinschweflige Säure, ist als mikrochemisches Reagens auf Aldehyde ganz unbrauchbar, da schon mit der Verdunstung der schwefligen Säure der rote Farbstoff regeneriert wird!

In neuerer Zeit hat KRÄTSCHMAR, Assistent der Botanik in Göttingen, in der Botanischen Zeitung einen Artikel über unsere Reaktion publiziert, der von oberflächlichen und falschen Beobachtungen strotzt. Wir werden diese Irrtümer in der Botanischen Zeitung näher beleuchten.

Schlieſslich noch die Bemerkung, daſs das bei der Wirkung der Silberlösung auf das aktive Albumin der lebenden Zellen entstehende Produkt von mir extrahiert wurde und soeben einem näheren Studium unterworfen wird.

München, 17. Oktober 1882. Dr. O. LOEW.

---

* Dieselbe erschien in zweiter Auflage unter dem Titel: „Die chemische Kraftquelle in lebendem Protoplasma.“ Mit 2 kolor. Tafeln.

Inhalt: Abel'scher Petroleumprüfungsapparat 693. — Gladding, S., App. zur Best. des Stickst. 696. — Hänlein, F. H., App. für Lichtstärkemessung 692. — Hager, H., Arsennachweis auf mikrosk. Wege 690. — Helmholtz, H., Thermodynamik chem. Vorgänge 700. — Loew, O., Briefliche Mitteilung 704. — Margis, P., Gewinn. von Sauerstoff aus der Luft 697. — Mayer, A., Praktische Pipette 693. — Michaelis, H., Automat. Gasverschluſs 692. — Niemöller, Fr., Thermodynamik chem. Vorgänge 700. — Ostwald, W., Anfertigung und Korrektion von Büretten 998. — Regnard, P., Apparate zum Registrieren der Entwickelung oder Absorption von Gasen 689. — Sokoloff, N. W., Apparat für Gasanalyse 699. — Winkler, C., Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat 691.

ANZEIGEN.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Kontinentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 45. **Chemisches Central-Blatt.** 8. November 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

S. Koppel, Über die *Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.* Beim Hindurchleiten von reiner Luft durch eine reine Alkalilösung, welche mit Kupfer in Berührung steht, entsteht ein Jodkaliumstärkepapier intensiv blau färbender Körper, welcher jedenfalls Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd ist. An der Bildung des Wasserstoffsuperoxydes ist das Alkali in erster Linie beteiligt, indem es ersteres bindet, welches auf Zusatz einer Säure in Freiheit gesetzt wird. Da diese Reaktionen nur in der Wärme auftreten, so ist damit die Behauptung, daſs das Wasserstoffsuperoxyd eine endothermische Verbindung sei, bestätigt. Da ferner auch die Atmosphäre des Kolbens, in welchem sich die Lauge befindet, bläuend und entfärbend auf das Jodkaliumstärkepapier einwirkt, d. h. oxydierende und reduzierende Wirkungen hervorruft, so ist es nicht unwahrscheinlich, daſs Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, sich dann mit dem gleichzeitig gebildeten Ozon zerlegt, später aber wieder regeneriert wird etc. $O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2(O_2)$.

Diejenigen Metalle, welche in Berührung mit Alkalien Wasserstoff entbinden, wie z. B. Zink etc., vermögen beim Hindurchleiten von Luft diese Bildungen nicht hervorzurufen, weil der nascierende Wasserstoff reduzierend einwirkt. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 574—77. Ende Aug. Erlangen.)

P. Köchlin und **K. Heumann**, *Reaktionen des Sulfurylchlorides.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1736—38. 24. [15.] Juli. Zürich.)

S. Koppel, Über die *Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure.* Der Vf. hat die näheren Umstände studiert, unter denen sich aus Ammoniak in Berührung mit Kupfer Salpetersäure bildet. Aus seinen mannigfachen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. Der Übergang des Ammoniaks, bei Gegenwart von Kupfer und Hinzutreten von Luft, resp. Sauerstoff, in Salpetersäure und salpetrige Säure findet auch in der Kälte statt, wird aber in der Wärme sehr beschleunigt, so zwar, daſs nach langer Einwirkung in beiden Fällen alles Ammoniak oxydiert wird. — 2. Eine solche Beschleunigung der Oxydation wird auch in der Kälte erzielt, wenn im Kohlensäurestrome gearbeitet wird, weil dabei Carbonate gebildet werden. (Übereinstimmend mit den Beobachtungen Schönbeins über die Bildung des salpetrigsauren Kupferoxydammoniaks.) — 3. Bei gänzlichem Abschlusse der Luft läſst sich die Oxydation des Ammons in Berührung mit Kupfer nicht mit Bestimmtheit nachweisen. — 4. Auſser dem Kupfer vermögen auch Zink und Eisen in Berührung mit Ammoniak und bei Zutritt der Luft die Bildung von Nitriten zu bewirken; doch ist ihre Wirkung schwächer, als die des Kupfers. Dies läſst sich dadurch erklären, daſs vielleicht der im status nascens auftretende Wasserstoff teilweise reduzierend auf die gebildete Salpetersäure und salpetrige Säure einwirkt. Bei der Oxydation des Ammons in Berührung mit Zink ist die Bildung eines Doppelnitrites denkbar, analog dem salpetrigsauren Kupferoxydammoniak. — 5. Es läſst sich vermuten, daſs auſser den drei bezeichneten Metallen auch noch andere Metalle die Fähigkeit besitzen, in Berührung mit Ammoniak und Luft Nitrite zu bilden. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 567—73. Ende Aug. Erlangen.)

F. W. Clarke, Über *neue tartrantimonigsaure Salze.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1540. 10. Juli. [30. Juni.])

C. T. Kingzett, Über *krystallisiertes Calciumhypochlorit.* F. Lunge hat in einer seiner neueren Arbeiten bemerkt, daſs ihm die Darstellung von krystallisiertem Calciumhypochlorit nach des Vf's. Angaben (**75.** 420) nicht gelungen sei. Eine briefliche Mitteilung gleichen Sinnes erhielt der Vf. vor kurzem von Rob. Frost, Owens College in Manchester. Dies veranlaſste ihn, verschiedene Sorten von Chlorkalk, sowie er früher beschrieben hat, zu behandeln, und in keinem Falle hatte er die geringste Schwierigkeit, jene Verbindung zu erhalten. Inzwischen hat nun auch Frost durch eine neuere Mitteilung dem Vf. diese Angaben bestätigt. (Chem. N. **46.** 120. 15. Sept.)

E. J. Mills und **R. L. Barr,** Über die *Fällung der Alaune durch Natriumcarbonat.* (Journ. Chem. Soc. **41.** 341—45; C.-Bl. 1882. 459.)

H. Prunier, *Reinigung des schwefelsauren Zinkoxydes.* Die Methode, das im käuflichen Zinkvitriol enthaltene Eisen durch Oxydation mit Salpetersäure und Fällen mit überschüssigem Zinkoxyd zu entfernen, führt selten zu einer völlig eisenfreien Lösung, wenn man nicht soviel Salpetersäure anwendet, daſs zugleich eine merkliche Menge salpetersauren Zinkoxydes entsteht. Auſserdem bildet sich dabei ein basisches Zinksalz, was durch ausgeschiedenes Oxyd eine Trübung der Lösung zur Folge hat. Bei der Oxydation durch Chlor sind Apparate erforderlich, die man gern umgeht; Vf. schlägt deshalb im Journ. Pharm. Chim. (Juni 1882) die Oxydation durch übermangansaures Kali vor und bestimmt zuerst in einem kleinen Teile des Salzes die erforderliche Menge Chamäleon, indem er eine Lösung von 10 g des Zinksulfates bis zur bleibenden Rotfärbung mit einer $^1/_{10}$ prozent. Chamäleonlösung versetzt. Vorausgesetzt, der Eisengehalt der 10 g Zinksulfat erfordere 22 ccm der Chamäleonlösung, so genügen für 100 g 0,22 g Chamäleon. Durch Zusatz von 5 ccm verdünnten Ammoniaks (1 : 10) auf je 100 g Zinksulfat erreicht man meistens die völlige Fällung von Eisen- und Manganoxyd; ist nach einigen Minuten langem Aufkochen und Absetzen die überstehende Flüssigkeit nicht völlig farblos, so genügen einige Tropfen Ammoniak, die letzten Spuren Eisen und Mangan auszufällen. Nach abermaligem Aufkochen läſst man erkalten, filtriert und verdampft bei einer nicht bis zum Kochpunkte reichenden Temperatur zur Krystallisation. (Pharmaz. Centralh. **23.** 310. 6. Juli.)

G. Vortmann, *Zur Kenntnis der Kobaltammoniumverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1890—1903. 2. Okt. [2. Aug.] Wien.)

G. Vortmann, *Zur Kenntnis des Kobaltsulfates.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1888—89. 2. Okt. [2. Aug.] Wien.)

T. Wilm, *Zur Chemie der Platinmetalle* (Vergl. S. 23). Vf. berichtet, daſs (mit Ausnahme des Osmiums und Rutheniums) von den Platinmetallen in der Form, wie sie durch Reduktion mittels Wasserstoff aus den Ammoniumdoppelsalzen oder aus den Ammoniakverbindungen erhalten werden, nur das Platin beim Erhitzen im Luftstrome auf Rotglühhitze unoxydiert bleibt. Die übrigen Metalle: Pd, Rh und Ir nehmen verhältnismäſsig leicht Sauerstoff auf, wobei sie zum Teil in niedrigere Oxyde übergehen. Pd vermehrt beispielsweise sein Gewicht dabei um 6,68 p. c. und verwandelt sich in eine gleichartige, dunkelschwefelfarbige Masse, der Formel PdO_2 entsprechend, die durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur momentan reduziert wird. Metallisches Rh nimmt unter analogen Verhältnissen 12,96 p. c. Sauerstoff auf, entsprechend einer Verbindung RhO (13,29 p. c. O theor.). Nach Claus's Ansicht besteht das von Berzelius erhaltene Oxyd mit 18,07 p. c. O ($RhO + Rh_2O_3$) aus partiell oxydiertem Rh mit Ru. Ru-haltiges Rh besitzt nach Claus die Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydieren, während dies reines Rh nach seinen Versuchen nicht vermag. Ir nimmt nach Vf's. Versuchen 4,55 p. c. O auf, während Ir_2O nur 3,88, IrO aber 7,47 p. c. O verlangt. Wahrscheinlich entspricht der gefundene Gehalt einem gemischten Oxyde, $Ir_2O + IrO$ (mit 5,11 p. c. O theor.). Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 240—41. Juni. [29.* April.])

A. Fehrmann, *Darstellung von Bleisuperoxyd.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1882—83. 2. Okt. [31. Juli.] Neviges bei Elberfeld.)

P. und **M. M. Richter,** Die *Quecksilberoxydulchromate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1489 bis 1492. 10. Juli. [28. Juni.])

A. Steinmann, Über ein *basisches Kupfersulfat.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1411—12. 26. [16.] Juni. Zürich.)

Otto Freiherr v. d. Pfordten, *Zur Reduktion der Molybdänverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1925—29. 2. Okt. [7. Aug.] München.)

Peter T. Austen und **F. A. Wilber,** Über die *Fällung der Titansäure.* Nach der Analyse titanhaltiger Erze verfährt man am besten folgendermaſsen: Das Erz wird mit Alkalicarbonat und -nitrat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, mit

Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Trockne gedampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen; dann befeuchtet man den Rückstand mit Salzsäure und behandelt ihn mit wenig warmem Wasser, bis die Lösung des löslichen Teiles sich vollzogen hat, worauf man abkühlen läfst und dann, ohne zu filtrieren, auf 400—500 ccm verdünnt. Es wird nun zunächst schweflige Säure und dann 50—60 ccm Essigsäure zugefügt, worauf durch Kochen die Titansäure als ein flockiger, leicht abfiltrierbarer Niederschlag sich abscheidet. Man filtriert und wäscht mit heifsem Wasser, welches etwas Essigsäure enthält. Wenn das Erz keine Phosphorsäure enthält, so ist der Niederschlag vollkommen frei von Eisen und kann nach der Beseitigung von anhaftender Kieselsäure durch Behandlung mit Fluorammonium und Schwefelsäure als reine Titansäure betrachtet werden; nur wenn der Eisengehalt des Erzes sehr bedeutend im Vergleiche zum Titan ist, ist eine nochmalige Umschmelzung nötig. Enthält aber das Erz Phosphorsäure, so ist auch der Titansäureniederschlag nie frei von Eisen und Phosphorsäure. In diesem Falle mufs der Rückstand nach der Beseitigung der Kieselsäure durch Fluorammonium mit Natriumcarbonat umgeschmolzen und die Schmelze mit Wasser extrahiert werden, welches das Natriumphosphat löst und das Natriumtitanat, sowie das Eisenoxyd ungelöst läfst. Der Rückstand hiervon wird dann mit wenig Natriumdisulfat geschmolzen und die Titansäure aus der Lösung nach dem Konzentrieren derselben gefällt. Das Filtrat enthält das Eisen, welches mit der Kieselsäure gefällt wurde. Es wird zu dem ursprünglichen Filtrate von der Titansäure hinzugesetzt etc. (Amer. Chem. Journ. **4**. 211—14. Juli.)

W. Halberstadt, *Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1619—20. 24. [7.] Juli. Aachen.)

4. Organische Chemie.

G. Ge, Über die *Salpetersäureäther des Milchzuckers.* 1 Tl. trockenen gepulverten Milchzuckers wurde unter Umrühren und Abkühlung mittels Eiswassers allmählich in 5 Tle. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) eingetragen und sodann noch doppelt soviel (dem Volum nach) konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. An der Oberfläche schied sich alsbald eine wachsähnliche, später erstarrende Masse aus. Diese wurde im Mörser zerkleinert, abermals in das Säuregemisch gebracht und so zwei- bis dreimal verfahren, endlich mit Wasser ausgewaschen. Das zurückbleibende weifse Pulver (73 g aus 50 g Zucker) ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich aber in Alkohol und Äther und stellt ein Gemenge zweier Produkte dar, die sich durch Behandeln mit 80 prozentigem Weingeiste trennen lassen. Der darin unlösliche Teil ist der Pentaäther, $C_{12}H_{17}(NO_2)_5O_{11}$, ohne Krystallwasser. Aus starkem Alkohol umkrystallisiert, stellt er farblose, halb durchsichtige Blättchen dar, die sich leicht pulvern lassen, in 6,938 Tln. heifsem und 63,35 Tln. kaltem (+16°) Alkohol lösen. Spez. Gewicht 1,6844, Schmelzp. 139,2°, Zersetzungspunkt 83,6°. Unter dem Wasser explodiert er, verbrennt, auf dem Pt-Bleche erhitzt, mit weifser Flamme unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle. Das zweite, in 80 prozent. Alkohol lösliche Produkt ist $C_{12}H_{19}(NO_2)_3O_{11}$. Er scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung als eine bei gewöhnlicher Temperatur weiche, bei 0° erstarrende Masse aus (Ausbeute 51,8 p. c. des angewendeten Zuckers), die in dünnen Schichten im Vakuum über H_2SO_4 nach längerer Zeit vollends trocken, hart und pulverisierbar wird, wobei sie 5 p. c. an Gewicht verliert. Es gelang nicht, den Körper krystallisiert zu erhalten. Er löst sich in Alkohol und Äther in allen Verhältnissen, sehr wenig in Wasser, dem er einen bitteren Geschmack verleiht; spez. Gew. 1,479, Schmelzp. 36,8°, Zersetzungspunkt 90°. Durch nochmalige Behandlung mit dem Säuregemische geht er in das Tetraprodukt, $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$, über, das nach gehörigem Auswaschen mit Wasser als amorphes, lichtgelbes Pulver zurückbleibt, sich sehr leicht in Alkohol und Äther löst, bei 80—81° schmilzt. Die Reinheit des letzteren Körpers wird nicht verbürgt. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 253—60. Juni. Physiol.-chem. Labor. Sokoloff's.)

A. Ehrlich, Über *m-Toluidin und einige Derivate desselben.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2009—12. 2. Okt. [15. Aug.] Berlin.)

E. Lippmann und **F. Fleisner,** Über die *Azyline, eine homologe Reihe stickstoffhaltiger Basen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2136—42. 2. Okt. [14. Aug.] Wien.)

Peter Griess, *Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.* VIII. Mitteil. Über die Einwirkung von *Diazosulfosäure auf primäre, aromatische Amidoverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2183—2201. 2. Okt. [21. Aug.])

Lothar Meyer, Über die *Bildung und Zersetzung des Acetanilids.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1977—78. 2. Okt. [11. Aug.] Tübingen.])

Peter Griess, Über die *Konstitution der Azimidoverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1878—82. 2. Okt. [28. Juli.])

A. Michaelis und **L. Gleichmann**, Über *aromatische Isophosphine.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1961—64. 2. Okt. [Aug.] Aachen.)

A. Michaelis und **L. Czimatis**, Über *Trimethylphosphorbenzbetaïn.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2018—20. 2. Okt. [18. Aug.] Aachen.)

L. Czimatis, Über *gemischte, aromatische, tertiäre Phosphine und die Verbindungen derselben mit Schwefelkohlenstoff.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2014—18. 2. Okt. [18. August] Aachen.)

A. Michaelis und **A. Reese**, Über eine *einfache Methode zur Darstellung von Triphenylphosphin.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1610. 24. [4.] Juli. Aachen.)

C. Schulte, Über *Phenylarsensulfide.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1955—60. 2. Okt. [Aug.] Aachen.)

A. Michaelis und **C. Schulte**, Über *Arsenobenzol, Arsenonaphtalin und Phenylkakodyl.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1952—55. 2. Okt. [Aug.] Aachen.)

Karl Mainzer, Über die *Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Säuren.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1412—21. 26. [16.] Juni. Zürich.)

Aug. Bernthsen und **Georg Friese**, Über *Tetraphenylthioharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1530—37. 10. Juli. [24. Juni.] Heidelberg.)

A. Bernthsen, *Nachschrift zur obigen Mitteilung von A. Bernthsen und G. Friese:* Über *Tetraphenylthioharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1652—53. 24. [8.] Juli. Heidelberg.)

Eug. Lellmann, Über *Phenylenthioharnstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2146—47. 2. Okt. [14. Aug.] Tübingen.)

J. Traube, *Zur Kenntnis der m-Uramidobenzoësäure und der Harnstoffdibenzoësäure.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2122—29. 2. Okt. [12. Aug.] Berlin.)

Eug. Bamberger, Über die *Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfurethan).* Nachtrag. (Ber. Chem. Ges. **15**. 2164—66. 2. Okt. [Aug.] München.)

Aug. Bernthsen und **Fritz Bender**, *Notiz über einige Derivate des Styrols.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1982—86. 2. Okt. [9. Aug.] Heidelberg.)

Ferd. Tiemann und **R. Kraaz**, *Zur Konstitution des Eugenols.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2059—69. 2. Okt. [12. Juni.] Berlin.)

Leonard P. Kinnicutt, *Zersetzung von Phenyltribrompropionsäure durch Wasser.* Glaser (Ann. **143**. 335 und 339) erhielt bei seinen Untersuchungen über die Additionsprodukte der Zimtsäure zwei isomere Phenyltribrompropionsäuren, und beobachtete, daſs diese durch kochendes Wasser zersetzt werden. Dieselben entstanden durch Einwirkung von Brom auf α- und β-Monobromzimtsäure, welche ihrerseits durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenyldibrompropionsäure erhalten wurden. Als Vf. diese Versuche wiederholte, war die Ausbeute sehr ungenügend; wurde dagegen der Äthyläther, welcher durch Einwirkung von Brom auf den Äthyläther der Zimtsäure entsteht, angewendet, so betrug die Ausbeute gegen 90 p. c. der theoretischen. Die Trennung der beiden Monobromsäuren führte Glaser aus, indem er die verschiedene Löslichkeit ihrer Ammoniaksalze benutzte. Dies scheint dem Vf. unnötig zu sein, da die α-Säure selbst viel weniger löslich in siedendem Wasser ist, als die β-Säure. Er fand, daſs Brom auf die in Schwefelkohlenstoff gelöste α-Säure nicht einwirkt und daſs das Tribromprodukt durch Einwirkung von Brom auf die trockene Säure entsteht. Das erhaltene Produkt ist leicht durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff zu reinigen. Es schmilzt bei 132° unter geringer Zersetzung.

8 g dieser Säure wurden in einer Flasche mit 100 ccm siedendem Wasser übergossen und Dampf durch die Flüssigkeit geleitet; hierbei ging ein Öl über, und die klare Flüssigkeit schied beim Abkühlen eine krystallinische Substanz aus, welche alle Eigenschaften der Monobromzimtsäure besaſs, die bei 132,6° schmilzt, in siedendem Wasser löslich ist, und daraus beim Abkühlen krystallisiert. Eine Brombestimmung ergab $C_6H_5.CH = CBr.COOH$. Das erwähnte Öl wurde von dem mit übergegangenen Wasser getrennt und nach gehörigem Auswaschen über Schwefelsäure getrocknet. Zwei Analysen ergaben im Mittel einen Gehalt von 61,50 Brom. Dieses Öl ist offenbar ein Dibromstyrol (ber. 61,30). Es ist schwach gelblich gefärbt und besitzt den Geruch des Bromstyrols; beim Erhitzen entweicht Bromwasserstoff und bei etwa 253° destilliert ein Öl über, welches jedenfalls ein Gemenge ist, denn eine Analyse desselben ergab 59,35 p. c. Brom. Nach diesen Resultaten zerfällt die α-Phenyltribrompropionsäure beim Erhitzen mit Wasser unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff in α-Monobromzimtsäure und ein Dibromstyrol. Die Einwirkung von Wasser auf die β-Tribromsäure ist ohne Zweifel analog. Der Vf. setzt diese Untersuchung fort. (Amer. Chem. Journ. **4**. 25—27.)

Chase Palmer, Über *Sulfoximtsäure.* Wenn Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff einwirken, welcher Gruppen wie CH_3, C_2H_5 etc. enthält, so ist das Hauptprodukt bekanntlich in der Regel eine Paraverbindung, während die Orthoverbindung in viel geringerer Menge entsteht. Wenn andererseits der Kohlen-

wasserstoffkern eine Carboxylgruppe enthält, so ist das Hauptprodukt eine Metaverbindung. Wird eine neutrale Gruppe zwischen den Benzolkern und den Säurerest eingeschoben, wie z. B. die Verbindung $C_6H_5.CH_2.COOH$, so verliert die Carboxylgruppe die Fähigkeit, die Stellung der substituierenden Gruppe zu bestimmen. BEILSTEIN und KUHLBERG (Ann. **163**. 140) haben gezeigt, dafs sich die Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.COOH$, zu Salpetersäure ebenso verhält wie Toluol, denn durch Nitrieren derselben wurde p- und o-Nitrophenylessigsäure gebildet. In gleicher Weise wurde p- und o-Nitrophenylpropionsäure erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenylpropionsäure. Diese Untersuchungen zeigen weiter, dafs aus Zimtsäure, $C_6H_5.CH = CH.COOH$, und Salpetersäure p- und o-Nitrozimtsäure entstehen. RUDNEW (Ann. **173**. 8) hat beobachtet, dafs zwei Sulfozimtsäuren entstehen, wenn Zimtsäure bei gewöhnlicher Temperatur in rauchender Schwefelsäure gelöst wird.

Das Hauptprodukt ist p-Sulfozimtsäure, während das Nebenprodukt, wie RUDNEW annimmt, die Meta- und nicht die Orthoverbindung ist, deren Bildung naturgemäfs erwartet wurde. Diese m-Sulfozimtsäure wurde durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Oxybenzoësäure umgewandelt. RUDNEW versuchte, sie durch Schwefelsäure und Kaliumdichromat zu oxydieren, erhielt aber ungenügende Resultate. Das Verhalten dieser Substanz zu Chromsäuremischung führt zu der Vermutung, dafs die von RUDNEW als eine Metaverbindung angesehene Substanz vielleicht eine Orthoverbindung ist. Es ist wahrscheinlich, dafs, wenn die zwei Sulfosäuren in die entsprechenden Amide umgewandelt und dann oxydiert werden, sich mit Leichtigkeit selbst eine geringe Menge des Orthoderivates, wenn es zugegen ist, nachweisen läfst. Dies kann die Substanz sein, welche REMSEN und FAHLBERG (Amer. Chem. Journ. **1**. 170) unter dem Namen Benzoylsulfinid beschrieben hat. Dasselbe hat einen stark süfsen Geschmack und seine Gegenwart kann leicht durch diese Eigenschaft entdeckt werden.

Wie sich zeigen wird, sind die erhaltenen Resultate nicht völlig entscheidend, obgleich sie mehr für die RUDNEW'sche Ansicht sprechen. Hierbei wurden zwei neue Derivate der p-Sulfaminzimtsäure erhalten.

Sulfozimtsäure. Eine Sulfozimtsäure ist schon seit langer Zeit bekannt. MARCHAND erhielt sie zuerst durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimtsäure, und beschrieb deren Barium- und Bleisalz (Journ. prakt. Chem. **16**. 60). HERZOG stellte sie später in reinerem Zustande dar (Journ. prakt. Chem. **29**. 51). Nach RUDNEW's Methode wird zur Darstellung der Sulfozimtsäure eine weit geringere Menge rauchende Schwefelsäure genommen, als bis dahin gebräuchlich war. Die Schwefelsäure, welche er anwendete, enthielt 20 p. c. SO_3. Er fand, dafs die Ausbeute an Sulfozimtsäure viel bedeutender ist, wenn man Schwefelsäure von dieser Stärke anwendet, anstatt eine schwächere zu nehmen. Die Bildung von harzigen Produkten wird dann ziemlich ganz vermieden. Die Trennung der beiden Sulfozimtsäuren geschieht leicht durch ihre Bariumsalze. Das saure Bariumsalz der p-Sulfozimtsäure krystallisiert in langen Nadeln, welche sehr schwer löslich in kaltem Wasser sind. Das entsprechende Salz der isomeren Säure ist mit Wasser leicht löslich. Der Vf. hat dieses Verfahren zur Trennung benutzt. 60 g fein gepulverte Zimtsäure wurden allmählich in rauchender Schwefelsäure mit 20 p. c. SO_3 gelöst, wobei man abkühlte. Nach vollständiger Lösung wurde die Flüssigkeit mit ihrem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser verdünnt, die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat neutralisiert und die Lösung nach Entfernung des Bariumsulfates in zwei gleiche Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde mit einer Lösung von Bariumhydrat genau neutralisiert und dann die andere Hälfte hinzugesetzt. Nach dem Eindampfen zu einer passenden Konzentration krystallisierte das Parasalz in langen Nadeln aus; durch weiteres Eindampfen wurde noch mehr von diesem Salze erhalten. Hierauf dampfte man die Mutterlauge auf ein geringes Volum ein, wodurch das Metasalz erhalten wurde. Um von letzterem das noch anhaftende Parasalz zu beseitigen, wurde es wiederholt mit wenig Wasser ausgekocht und dadurch in reinem Zustande erhalten.

p-Sulfocinnamid. Das parasulfozimtsaure Barium wurde durch genaues Ausfällen der wässerigen Lösung mit Kaliumcarbonat in das entsprechende Kaliumsalz verwandelt, aus diesem durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid das Säurechlorid dargestellt und letzteres mit konzentriertem wässerigem Ammoniak in das Doppelamid $C_6H_4<^{C_2H_2.CONH_2}_{SO_2NH_2}$ umgewandelt, welches aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisiert, bei 218° (unkorr.) schmilzt und in kaltem Wasser schwer löslich ist. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung geht es in die von REMSEN beschriebene p-Sulfaminbenzoësäure über.

p-Sulfaminzimtsäure. Das obige Doppelamid wurde im Wasserbade mit Natronlauge erhitzt und die Lösung, nachdem die Ammoniakentwickelung aufgehört hat, mit Salzsäure neutralisiert, worauf man das unzersetzte Amid durch Filtrieren trennte. Auf Zusatz von Salzsäure bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisieren

aus heifsem Wasser lange Nadeln von p-Sulfaminzimtsäure, $C_6H_4<^{C_2H_2.COOH}_{SO_2NH_2}$, bildete. Diese ist sehr schwer löslich in kaltem, auch schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlchi leicht löslich in Alkohol, etwas schwierig löslich in Äther; bei 250° schmilzt sie unter Zersetzung. Das Barium- und Calciumsalz wurde dargestellt und analysiert. Durch Oxydation dieser Säure mit Chromsäuremischung wurde ebenfalls p-Sulfaminbenzoësäure erhalten.

m-Sulfozimtsäure. Vollkommen von der Paraverbindung befreites metasulfozimtsaures Barium wurde, wie oben beschrieben, in das Kaliumsalz, und dieses durch Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid umgewandelt, aus welchem man dann durch Einwirkung von Ammoniak das entsprechende Metaamid darstellte. Da RUDNEW nicht im stande war, durch Oxydation der m-Sulfozimtsäure mit Chromsäuremischung ein befriedigendes Resultat zu erhalten, so wendete der Vf. Kaliumpermanganat an, indem er 5 g des Amides mit 20 g Permanganat und 200 ccm Wasser nach Zusatz von etwas Alkali acht Stunden lang im Wasserbade erhitzte. Die Reduktion des Permanganates ging unter Entwickelung von Ammoniak von statten. Nachdem diese Entwickelung aufgehört, wurde die vollständige Reduktion des Permanganates durch wässerige schweflige Säure bewirkt, das abgeschiedene Manganhydroxyd abfiltriert und die Flüssigkeit auf ein geringes Volum eingedampft.

Da durch Ansäuern kein Niederschlag entstand, so wurde die Lösung vollständig zur Trockne eingedampft und die trockene Masse wiederholt mit Alkohol behandelt. Nach dem Abdampfen der alkoholischen Lösung blieb ein organischer Rückstand, welcher leicht löslich in Wasser war. Er besitzt nicht den stark süfsen Geschmack des Benzoylsulfinids von REMSEN und FAHLBERG, von welchem er sich auch in anderer Weise unterscheidet. Soviel sich aus den Versuchsresultaten schliefsen läfst, war keine Spur dieses Sulfinids gebildet worden. Eine andere Menge des Metaamids wurde mit Kaliumhydroxyd geschmolzen; die Schmelze enthielt keine Salicylsäure.

Wenn diese negativen Resultate mit den positiven von RUDNEW und namentlich mit der Thatsache, dafs durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die Sulfozimtsäure Oxybenzoësäure giebt, zusammengehalten werden, so ist damit ein Beweis geliefert, dafs die Sulfozimtsäure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimtsäure in geringer Menge gebildet wird, nicht o-Sulfozimtsäure ist. Übrigens mag es als eine offene Frage angesehen werden, ob RUDNEW'S Säure wirklich m-Sulfozimtsäure ist. (Amer. Chem. Journ. **4.** 161—69. Juli. [April.] JOHNS HOPKIN'S University.)

E. Erlenmeyer, Über einige *Zimtsäurederivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2159—60. 2. Okt. [17. Aug.])

J. Plöchl, *Zur Konstitution der Halogenzimtsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1945—46. 2. Okt. [1. Aug.] München.)

Ferd. Tiemann und **R. Kraaz,** Über einige *Abkömmlinge der Homoferulasäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2070—72. 2. Okt. [12. Juni.] Berlin.)

Adolf Baeyer und **Friedr. Bloem,** Über *o-Amidophenylpropiolsäure und ihre Derivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2147—55. 2. Okt. [15. Aug.] München.)

Paul Becker, Über das *Metanitrodiphenylmethan.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2090—92. 2. Okt. [11. Aug.] München.)

L. Rügheimer, Über die *Diphenylfumar-* und *Diphenylmaleïnsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1625—29. 24. [10.] Juli. Kiel.)

Aug. Haiss, *Zur Kenntnis der α-Ditolylpropionsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1474 bis 1481. 10. Juli. [17. Juni.] München.)

C. Graebe und **R. Ebrard,** Über *Euxanthon.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1675—80. 24. [11.] Juli. Genf.)

C. Söllscher, Über einige *Homologe des Desoxybenzoins und Benzophenons.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1680—82. 24. [11.] Juli. Genf.)

Heinr. Gevekoht, *Darstellung der drei isomeren Nitroacetophenone.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2084—86. 2. Okt. [7. Aug.] Erlangen.)

Adolf Baeyer und **Spir. Oekonomides,** Über das *Isatin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2093—2102. 2. Okt. [12. Aug.] München.)

Th. Swarts, Über *bromhaltige Campherderivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1621. 24. [3.] Juli. Gent.)

Th. Swarts, *Zur Geschichte der Isomerie der Dibromcampher.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1622—25. 24. [3.] Juli und 2135—36. 2. Okt. [12. Aug.] Gent.)

Max Hönig und **Franz Berger**, Über die *Einwirkung von Chloroform auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Die Vff. konnten aus dem Produkte dieser Reaktion einen nach gehöriger Reinigung in weifsen Blättchen krystallisierenden, bei 189—190° schmelzenden Kohlenwasserstoff isolieren, der bei der Elementaranalyse als einfachste Formel $C_{14}H_{10}$ ergab. Ob ihm aber nicht, wie es wahrscheinlich ist, eine höhere Formel zukommt, hat durch die bisherigen Versuche nicht entschieden werden können. Aufser diesem Kohlenwasserstoffe finden sich in dem Rohprodukte noch zwei andere Verbindungen, von denen die eine den Schmelzpunkt 215° und darüber zu besitzen scheint, während die andere schon zwischen 170—175° flüssig wird. Das Hauptprodukt des Rohdestillates ist ein zähes braunes Öl, das trotz des Behandelns mit den verschiedensten Lösungsmitteln keinen festen Körper abscheidet. (Monatsh. f. Chem. **3.** 668—72. 1. Sept. [20. Juli.] Brünn.)

Ad. Claus und **L. Spruck**, Über die *Oxydation des Pentachlornaphtalins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1401—5. 26. [11.] Juni. Freiburg.)

G. Rousseau, *Einwirkung des Broms auf das β-Naphtol.* In einer früheren Mitteilung (S. 178) hat Vf. die Entstehung eines Pseudoglykols durch Einwirkung von Chloroform auf β-Naphtol angekündigt. Kauffmann (Ber. Chem. Ges. **15.** 808) berichtete über den Aldehyd, $C_{11}H_8O_2$, welcher als Nebenprodukt bei der Reaktion von Chloroform auf β-Naphtol auftritt; er bestätigt des Vf's. Beobachtungen über den tertiären Glykol, $C_{22}H_{14}O_2$, hat aber den Mechanismus der Reaktion nicht zu erklären versucht.

Durch die Behandlung von Naphtol in verdünnter alkalischer Lösung mit Chloroform erhält man, wie der Vf. bereits angegeben, ein gelbes Magma, welches hauptsächlich aus unreinem Glykol besteht, man reinigt ihn durch Waschen mit siedendem Alkohol. Beim Abdampfen hinterläfst dieser Alkohol einen dunkel gefärbten Rückstand, welchen man durch geeignete Lösungsmittel (Benzol oder besser Petroleumäther) in ein Harz und in gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkte 198° spaltet, welche alle Eigenschaften des früher beschriebenen Glykoläthers, $C_{22}H_{12}O$, besitzen. Die Ausbeute ist ziemlich gering, kaum 2 p. c. von dem angewendeten Naphtol. Was das Harz anbelangt, so ist es in Alkalien unlöslich, in Alkohol und Benzol wenig löslich. Es enthält 96 p. c. Kohlenstoff. Beim Erhitzen sublimiert es in Nadeln und hinterläfst eine glänzende Kohle. Unter gewissen Bedingungen, nämlich bei Anwendung von nur soviel Alkali, als zum Neutralisieren des β-Naphtols nötig war, erhielt Vf. aufser dem Harz und dem Glykol kleine Mengen eines einatomigen Alkohols, $C_{22}H_{14}O$. Übrigens wurde bei allen Versuchen die Entwickelung reichlicher Mengen Kohlenoxyd beobachtet.

Diese Reaktion ist also, wie man sieht, sehr komplex und läfst sich nicht durch eine Gleichung ausdrücken. Da aufser den oben genannten Körpern andere krystallisierte Körper isoliert werden konnten, so hat Vf. das braune Harz, welches den Aldehyd immer begleitet und welches in Alkalien unlöslich ist, näher untersucht. Beide Körper konnten durch Petroleumäther getrennt werden, welcher nur den Aldehyd löst. Das so gereinigte Harz enthält 47 p. c. Sauerstoff. Es ist wahrscheinlich, dafs es sich aus dem Aldehyd, der besonders in alkalischer Lösung so leicht oxydierbar ist, bildet. Da das Chloroform bei seiner Einwirkung auf das β-Naphtol keinen nascierenden Sauerstoff liefern kann, so folgt, dafs diese partielle Oxydation notwendig von einer Hydrogenation eines anderen Teiles des Aldehydes begleitet sein mufs; welcher sich unter Wasserelimination kondensiert, um den Glykol, $C_{22}H_{14}O_2$, zu bilden.

Die bei der Einwirkung von Chloroform auf β-Naphtol entstehenden Produkte lassen sich in zwei wohl zu unterscheidende Gruppen bringen.

a. *In Alkalien unlösliche Körper.*

1. Der Glykol, $C_{22}H_{14}O_2$; 2. der Glykoläther, $C_{22}H_{12}O$; 3. der einatomige Alkohol, $C_{22}H_{14}O$; 4. ein Harz mit 96 p. c. Kohlenstoff.

b. *In Alkalien lösliche Körper.*

1. Der Aldehyd, $C_{11}H_8O_2$; 2. ein sehr sauerstoffreiches Harz.

Endlich tritt noch freies Kohlenoxyd auf.

Die auffallendste Thatsache bei dieser Reaktion ist ohne Zweifel die Umwandlung eines Phenols in eine Verbindung mit Alkoholfunktion. Diese Thatsache scheint im Widerspruche mit allem, was man bis jetzt über das Verhalten der Phenole weifs. Das Hydroxyl des Phenols ist sehr beständig; es läfst sich in der Regel nur durch sehr energische Reagenzien, wie z. B. das Phosphorsuperchlorid, substituieren. Berthelot hat gezeigt, dafs das gewöhnliche Phenol durch Erhitzen mit Ammoniak auf 360° in geschlossenen Röhren nicht in Anilin umgewandelt werden kann. Es scheint demnach von vorn herein unmöglich, dafs unter dem Einflusse von Chloroform das Hydroxyl des Naphtols sich abscheiden könnte. Dieser anscheinende Widerspruch erklärt sich, wenn man ge-

wissen neueren Erfahrungen Rechnung trägt, welche zeigen, daſs man in den Phenolen das Hydroxyl doch unter gewissen Umständen mit ziemlicher Leichtigkeit substituieren kann. So gelang es Holdmann, β-Naphtylamin darzustellen, indem man β-Naphtol in Ammoniak erhitzte, und Graebe erhielt die Äther der Naphtole, indem er diese mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte. Diese eigentümlichen Reaktionen weisen eine gewisse Analogie der Naphtole mit den wahren Alkoholen nach und sie gestatten auch, sich Rechenschaft über den Mechanismus der Synthese des neuen Glykols zu geben. Zwei Moleküle des Aldehyds, $C_{11}H_8O_2$, verlieren unter dem oben erwähnten hydrogenierenden Einflusse ihr Hydroxyl als Wasser und vereinigen sich zu einer Dinaphtylgruppe. Die beiden Formylgruppen —COH, welche in Beziehung zu dem Verbindungspunkte sich wahrscheinlich in der Orthostellung befinden, erleiden eine molekulare Umsetzung und verwandeln sich in Radikale ≡COH, welche für die tertiären Alkohole charakteristisch sind. Hiernach gelangt man zu der Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_8\text{—COH} \\ \,| \qquad\;\; \| \\ C_{10}H_8\text{—COH,} \end{array}$$

wonach die neue Verbindung ein tertiärer, nicht gesättigter Glykol ist. Diese Formel giebt von allen seinen Eigenschaften Rechenschaft; sie wird auch durch Spaltung des Glykols in Isodinaphtyl durch Einwirkung von Natronkalk bestätigt. (C. r. **95.** 39—41. [3.*] Juli.)

G. Rousseau, Über die *Äther des Glykols* $C_{22}H_{14}O_2$. Der durch Einwirkung von Chloroform auf β-Naphtol erhaltene Glykol $C_{22}H_{14}O_2$ (s. vorstehende Mitteilung) giebt, wenn man ihn mit Säuren erhitzt, eine Reihe von Äthern, welche interessante Eigenschaften besitzen. In konzentrierter Bromwasserstoffsäure löst er sich unter Rotfärbung. Beim Abkühlen erhält man schöne Nadeln mit grünem Metallschimmer an Fuchsin erinnernd, von der Formel $C_{22}H_{12}(OH)Br + HBr + 3H_2O$; dieselben lösen sich in warmer Eisessigsäure und geben dabei ihr Wasser und ihre Bromwasserstoffsäure ab, unter Hinterlassung von braungrünen Nadeln: $C_{22}H_{12}(OH)Br + C_2H_4O_2$. Um den Chlorwasserstoffäther zu erhalten, erhitzt man den Glykol einige Stunden lang mit Salzsäure auf 160° und nimmt das Produkt mit verdünnter siedender Chlorwasserstoffsäure auf; die Krystalle, welche sich abgeschieden haben, haben das Aussehen der Chromsäure und die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}(OH)Cl + HCl + 3H_2O$; in Essigsäure verlieren sie ebenfalls Wasser und Salzsäure und gehen in $C_{22}H_{12}(OH)Cl + C_2H_4O_2$ über. Jodwasserstoffsäure giebt eine Verbindung von der Formel: $C_{22}H_{12}J_2(OH)J$, welche man auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf den eigentliche Äther des Glykols $C_{22}H_{12}O$ bei 160° erhält. Dieses Dijodid ist ein schönes grünes Krystallpulver, wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr beständig und erst über 100° zersetzbar. Durch Einwirkung von Brom auf den Glykol in Schwefelkohlenstofflösung erhält man ein Produkt mit 3 Atomen Brom, welches ein Dibromid des Bromwasserstoffäthers ist. Diese eigentümliche Reaktion erklärt sich nach den Arbeiten von Carl Hell und Fr. Urech (Ber. Chem. Ges. **15.** 1249) leicht. Diese Chemiker haben gezeigt, daſs durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff die tertiären Alkohole in bestimmter Weise charakterisiert werden können. Während die primären und sekundären Alkohole nur substituierte Aldehyde und Acetone geben, erhält man aus den tertiären Alkoholen immer die entsprechenden Bromwasserstoffäther. Die Reaktion vollzieht sich vielleicht in zwei Phasen. Es bildet sich zuerst Bromhydrin nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{12}(OH)_2 + 2Br = C_{22}H_{12}Br(OH) + HBr + O.$$

Der Sauerstoff wirkt auf den Schwefelkohlenstoff ein unter Bildung von Schwefelsäure. Bei Gegenwart von überschüssigem Brom sättigt sich der zuerst gebildete Bromwasserstoffäther und giebt die Verbindung: $\begin{array}{l} C_{10}H_6\text{—CBrBr} \\ C_{10}H_6\text{—CBrOH} \end{array}$. Um diese Hypothese zu kontrolieren, hat der Vf. zur Lösung des Bromhydrins in Essigsäure Brom hinzugesetzt, worauf sich bald ein Niederschlag bildete, der die Zusammensetzung und Eigenschaften des Tribromderivates besaſs. Es geht hieraus hervor, daſs der fundamentale Alkohol ein tertiärer nicht gesättigter Alkohol ist.

Mit Schwefelsäure entsteht ein Monosulfat, welches, in mit seinem halben Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst, in Blättchen von der Zusammensetzung:

$$C_{22}H_{12}(OH)SO_3H + SO_4H_2 + H_2O$$

krystallisiert. Salpetersäure giebt ein Harz, welches das Mononitrat zu sein scheint, und zu gleicher Zeit schöne rote Nadeln, bei 190° schmelzend, die den Äther $C_{22}H_{12}(ONO_2)_2$

darstellen. Früher wurde gezeigt, dafs wasserfreie Essigsäure den Diacetäther $C_{22}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$ giebt. Alle diese Äther mit Ausnahme des Jodwasserstoff- und Essigäthers erleiden durch Einwirkung von siedendem Alkohol eine eigentümliche Umwandlung. Sie lösen sich darin zuerst mit dunkelroter Farbe, dann entfärbt sich die Lösung rasch unter Abscheidung eines Krystallmagmas des eigentlichen Äthers des Glykols $C_{22}H_{12}O$. Man erkennt hieraus die grofse Beständigkeit dieses Äthers und die Leichtigkeit, mit der er sich aus allen Derivaten des Glykols bildet. Man kann die zahlreichen Reaktionen, durch welche er entsteht, in vier bestimmte Gruppen bringen.

1. Einwirkung wasserentziehender Substanzen auf den ursprünglichen Glykol.
2. Einwirkung von Alkohol auf die Äther des Glykols.
3. Vorsichtige Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die einfachen Äther des Glykols. Läfst man Zink und Essigsäure auf das Bromhydrin einwirken, so kann man je nach der Dauer der Reaktion und der Menge des Reduktionsmittels nach Belieben entweder den einatomigen Alkohol $C_{22}H_{14}O$ oder den Äther $C_{22}H_{12}O$ erhalten.
4. Der Äther $C_{22}H_{12}O$ bildet sich auch in kleinen Mengen bei der Reaktion des Chloroforms auf β-Naphtol.

Unter der Einwirkung von alkoholischem Kali wandeln sich die einfachen Äther des Glykols sämtlich in eine bei 144° schmelzende Verbindung um, welche nichts anderes als der Äthyläther $C_{22}H_{12}(OH)OC_2H_5$ ist.

Diese Reaktion erinnert an die unter gleichen Bedingungen stattfindende Bildung des Propargyläthyläthers aus verschiedenen Chlor- und Bromderivaten der Allylreihe. (C. r. **95**. 232—35. [31.*] Juli.)

C. Liebermann und **A. Hagen**, Über die *Bildung der Alkyläther der Naphtole und des Anthrols*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1427—30. 26. [16.] Juni. Berlin.)

Henry B. Parsons, *Aconitsäure im Safte des Sorgho.* Reiner, durch Kalkmilch geklärter Sorghosaft setzte beim Kochen einen an der Gefäfswand anhaftenden Niederschlag ab, welcher im wesentlichen aus einer Kalkverbindung mit einer organischen Substanz im Verhältnis von 67,73 p. c. der letzteren zu 24,32 p. c. Kalk bestand. Bei näherer Untersuchung erwies sich jene als Aconitsäure von welcher verschiedene Salze dargestellt wurden. Das Vorkommen dieser Säure im Zuckerrohrsaft ist bereits früher von Behr (**77**. 294) nachgewiesen werden. (Amer. Chem. Journ. **4**. 39—42.)

Charles E. Groves, Über das *β-Naphtochinon.* Liebermann (Ber. Chem. Ges. **14**. 1310 und Lieb. Ann. **211**. 51) empfiehlt als Material zur vorteilhaften Darstellung des β-Naphtochinons das β-Naphtolorange, welches das Natriumsalz der β-Naphtoldiazobenzolsulfonsäure $C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.SO_3H$ ist. Dasselbe soll mit soviel Zinn und Salzsäure behandelt werden, als nötig ist, um es in das Zinndoppelsalz des salzsauren Amido-β-Naphtols zu verwandeln. Zur Zersetzung desselben wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann die Lösung mit Natriumcarbonat versetzt und das Amido-β-Naphtol mit Äther ausgeschüttelt. Letzteres wird dann durch Oxydation mittels Chromsäuremischung in bekannter Weise in β-Naphtochinon umgewandelt. Vf. findet diese Angaben bestätigt, aber die Darstellung wegen der grofsen Menge Zinn umständlich und wenig vorteilhaft. Besser ist es, nur wenig mehr Zinnchlorid zur Zersetzung des β-Naphtolorange anzuwenden, als der Gleichung:

$$NaO.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.SO_3Na + 2SnCl_2 + 7HCl =$$
$$HO.C_{10}H_6.NH_3Cl + NH_2.C_6H_4.SO_3H + 2NaCl + 2SnCl_4$$

entspricht. Die Azoverbindung wird hierdurch vollständig zersetzt und das Amido-β-Naphtol krystallisiert nicht als Zinndoppelsalz, sondern als Hydrochlorid, gemischt mit Sulfanilsäure aus. Hierdurch fällt die Notwendigkeit, grofse Mengen Zinn abzuscheiden, hinweg. Nachdem man die Mutterlauge, welche das Zinnchlorid enthält, dekantiert und die Krystalle mit kaltem Wasser abgewaschen hat, werden diese mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, was man daran erkennt, dafs die Flüssigkeit sich beim Stehenlassen an der Oberfläche bräunt; man fügt dann noch etwas Natriumdicarbonat hinzu, um das überschüssige freie Natron zu binden, und erhält das freie Amido-β-Naphtol in einer Lösung von Chlornatrium und sulfanilsaurem Natrium suspendiert. Da die Base in Wasser und Natriumcarbonatlösung fast unlöslich ist, so kann sie auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch Salzsäure in das Hydrochlorid umgewandelt werden. Die Ausbeute an salzsaurem Amido-β-Naphtol beträgt 34—38 p. c. von dem Gewicht des β-Orange. Dies stimmt ungefähr mit Liebermann's Ausbeute (30 p. c. Base oder 38,3 p. c. Hydrochlorid) überein. Eine Ursache des Verlustes bei diesem Verfahren ist die Regeneration von Naphtol. Wenngleich die Darstellung in dieser Weise einfacher ist, als die von Liebermann empfohlene, so ist sie doch immer umständlich und nimmt mehr Zeit in Anspruch als die Umwandlung von β-Naphtol in Amidonaphtol durch die Nitrosoverbindung, welche Vf. etwas abgeändert

hat. Das Nitroso-β-Naphtol, welches aus dem β-Naphtol leicht durch Behandlung mit Nitrosylsulfat oder Natriumnitrit und Säure gewonnen werden kann, wird in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und durch starke Natronlauge gefällt. Die grüne Natriumverbindung wird ein- bis zweimal mit verdünnter Natronlösung gewaschen und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch sie leicht zu Amido-β-Naphtol reduziert wird. Auf diese Weise erhält man nach dem Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser und Umwandlung in das Hydrochlorid 73—75 p. c. von dem Gewichte des β-Naphtols. Jetzt da der Preis des β-Naphtols nur etwa halb so hoch ist, als der des β-Naphtolorange, und da man überdies eine doppelt so große Ausbeute daraus an Amidonaphtol erhält, als aus letzterem, so folgt, daß zur Darstellung einer gegebenen Menge von β-Naphtochinon die Kosten des Rohmaterials nach dem LIEBERMANN'schen Verfahren viermal so hoch sind, als nach dem von STENHOUSE und dem Vf. empfohlenen.

Um das Amido-β-Naphtol in β-Naphtochinon umzuwandeln, zieht Vf. die Anwendung von Eisenchlorid an Stelle der Chromsäuremischung vor. Jenes gewährt den Vorteil, daß bei Anwendung eines Überschusses der Niederschlag längere Zeit in der Flüssigkeit stehen bleiben kann, ohne daß er eine Veränderung erleidet, während die kräftiger wirkende Chromsäure braune, amorphe Produkte giebt. (Chem. N. **45**. 267. 23. [15.] Juni. London. Chem. Soc.)

W. Leube, Über die *Veränderungen des Rohrzuckers im Magen des Menschen*. Über die Inversion des Rohrzuckers im Magen haben die Autoren widersprechende Angaben gemacht. In den Versuchen des Vf's. wurden je 100 ccm einer 10—15 prozentigen Rohrzuckerlösung in den vollständig leeren Magen (7 Stunden nach der Mahlzeit) eingebracht. Die nach einer halben Stunde wieder herausgeheberte Flüssigkeit wirkte beim gesunden Menschen nicht oder nur spurweise reduzierend, bei Kranken mit Magenerweiterung dagegen bedeutend. Da nun der normale Magensaft in vitro Rohrzucker invertierte (etwas stärker als Salzsäure gleicher Acidität), so erklärte Vf. obiges Resultat durch Resorption des gebildeten Traubenzuckers im gesunden, und Störung der Resorption im kranken Magen, eine Annahme, welche auch durch direkte Versuche erwiesen wurde. (VIRCHOW'S Arch. **88**. 222—229.)

Zd. H. Skraup und **G. Vortmann**, Über die *Derivate des Dipyridyls: Darstellung des Phenanthrolins*. Die bisher ausgeführten Umwandlungen von Amidoderivaten des Benzols in Chinolinabkömmlinge betrafen, vom Anilin abgesehen, ausschließlich monosubstituierte Aniline und haben gezeigt, daß diese mit Glycerin unter Wasseraustritt in dem Sinne reagieren, daß ein Chinolin entsteht, welches gerade so substituiert ist, wie das Anilin, aus dem es entstand. So liefern die Toluidine Toluchinoline (Methylchinoline), Amidobenzoësäuren die Chinolinbenzcarbonsäuren, aus Chloranilin entsteht Chlorchinolin, und aus Amidophenolen werden Oxychinoline gebildet. In allen diesen Prozessen, die zweifellos auf die meisten, wenn nicht alle substituierten Aniline, mit Ausnahme solcher ausgedehnt werden können, bei welchen beide zur NH_2-Gruppe in der Orthostellung befindlichen H-Atome substituiert sind, wird lediglich das vom Benzolringe gebundene N-Atom mit einem Glycerinreste in den Pyridinring einbezogen, das Benzol mit seinen Seitenketten bleibt aber intakt. Gegenüber dieser Beobachtung erschien eine Untersuchung der Diamidobenzole, resp. Dinitrobenzole, auf ähnlicher Basis von großem Interesse. Der Vf. hat deshalb das m-Diamidobenzol, welches von den drei Phenylendiaminen am leichtesten zu beschaffen ist, oder vielmehr das Zinndoppelchlorid desselben mit Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure zur Reaktion gebracht und dabei eine Base von der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2$ erhalten, welche er *Phenanthrolin* nennt, weil spätere Versuche unzweideutig erwiesen haben, daß sie dem Phenanthren analog konstituiert ist. Sie bildet mit $2H_2O$ eine beständige Krystallwasserverbindung. Von dieser wurden zwei Chlorhydrate (ein basisches und ein neutrales), die Platindoppelverbindung, das Nitrat, das Chromat, das Pikrinsäuresalz, ein Sulfat, ein Tartrat, eine Jodmethylverbindung, ein Dibromid, ein Dibromsubstitutionsprodukt und endlich ein Hydrür, wahrscheinlich ein Gemenge des Tetra- und Oktohydrophenanthrolins, dargestellt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Phenanthrolin in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2O_4$, *Dipyridyldicarbonsäure*, über, von welcher die neutralen Kalium-, Calcium-, Barium-, Kupfer- und Silbersalze, außerdem ein saures Silbersalz, die Salzsäureverbindung und zwei Platindoppelchloride dargestellt wurden. Sie krystallisiert in reinem Zustande in großen, farblosen, geruchlosen, schwach sauer schmeckenden Krystallen von meist tafelförmiger Ausbildung, die Krystallwasser enthalten, das durch Trocknen bei 100 bis 110° entweicht, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur; in kaltem Wasser schwierig, in kochendem leichter löslich; Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure bei 217°, der durch Trocknen wasserfrei gemachten bei 214—215°. Ihre wässerige und alkoholische Lösung giebt mit Eisensalzen Färbungen, ebenso mit Bromwasser, ohne davon gefällt zu werden. Beim Erhitzen geht sie unter Verlust von Kohlensäure in Dipyridylmonocarbonsäure,

$C_{11}H_8N_2O_2$, über, welche in zarten weißen Nadeln krystallisiert, bei 182,5—184° schmilzt, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich ist. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. Sie krystallisiert mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. Von ihr wurde das Calcium- und das Silbersalz dargestellt. Aus jenem erhielt man durch Destillation mit Ätzkalk *Dipyridyl*, welches ein bei 287—289° siedendes Öl bildet. Von demselben wurde eine Pikrinsäureverbindung, $C_{10}H_8N_2,C_6H_2(NO_2)_3OH$, und ein Platindoppelchlorid dargestellt. Das Dipyridyl ist der erste Repräsentant der dem Diphenyl analogen Körper der Pyridinreihe, und zwar dasjenige in der o- und m-Stellung. (Monatsh. f. Chem. **3**. 570—602. 12. Aug. [6. Juli.])

C. Loring Jackson und **J. Fleming White**, *Untersuchung über die substituierten Benzylverbindungen.* Ausführliche Mitteilung über die Synthese des Anthracens und Phenanthrens aus o-Brombenzylbromid, worüber bereits früher (**79**. 820) eine vorläufige Mitteilung gegeben worden ist. (Amer. Chem. Journ.; Chem. News **46**. 44—45 und 52—55.)

Ad. Claus, *Nitro- und Amidoanthrachinonsulfosäuren.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1514—25. 10. Juli. [25. Juni.] Freiburg i. B.)

O. Hesse, *Über Hydrocinchonidin* (früher Cinchamidin genannt). (Lieb. Ann. **214**. 1—17.)

Rudolf Wegscheider, *Derivate und Konstitution der Opiansäure und Hemipinsäure.* (Monatsh. f. Chem. **3**. 348—80.)

H. Weidel und **R. Brix**, *Zur Kenntnis der Cinchon- und Pyrocinchonsäure.* Durch Einwirkung von Wasserstoff auf cinchomeronsaures Natron erhielt Weidel (**74**. 357 bis 358) *Cinchonsäure*, und aus dieser durch trockene Destillation eine prächtig krystallisierte Verbindung, *Pyrocinchonsäure*, für welche damals die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ aufgestellt wurde. Infolge einer späteren Bestimmung der Dampfdichte von Weidel und v. Schmidt (**79**. 486) ergab sich die Zusammensetzung dieses Pyroproduktes zu $C_6H_6O_3$.

Nachdem in jüngster Zeit W. Roser (Ber. Chem. Ges. **15**. 1318) festgestellt hat, daſs bei der Oxydation des Terpentinöles eine Verbindung entsteht, die mit der Pyrocinchonsäure identisch ist, sehen sich die Vff. veranlaſst, ihre seitdem darüber gewonnenen Resultate zu veröffentlichen. Sie beschreiben die Darstellung der Cinchonsäure aus Cinchomeronsäure, welche nach der Gleichung:

$$C_7H_5NO_4 + 2H_2O + H_2 = NH_3 + C_7H_8O_6$$

erfolgt, sowie Darstellung und Eigenschaften des Barium- und Silbersalzes. Die Bildung des Pyrocinchonsäureanhydrids, $C_6H_6O_3$, durch Erhitzen der Cinchonsäure entspricht der Gleichung:

$$C_7H_8O_6 = CO_2 + H_2O + C_6H_6O_3.$$

Den früheren Angaben über dieses Anhydrid wird jetzt hinzugefügt, daſs dasselbe, wenn es aus Äther umkrystallisiert wird, bei 94,2°, und wenn es sublimiert ist, bei 95,1° schmilzt; es krystallisiert leicht aus Benzol, Äther, Chloroform etc. und scheidet sich daraus in groſsen perlmutterglänzenden Blättern ab; besonders schön auch krystallisiert es aus Aceton in farblosen Tafeln des rhombischen Systemes. Das Calciumsalz hat die Formel $C_6H_6CaO_4$, wonach der Pyrocinchonsäure die Formel $C_6H_8O_4$ zukommt; in wasserhaltigem Zustande konnten die Vff. sie ebensowenig gewinnen wie Roser, es wurde immer nur das Anhydrid erhalten. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Pyrocinchonsäureanhydrid entsteht *Pyrocinchonimid*, $C_6H_6(NH)O_2$, und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf pyrocinchonsaures Natrium *Hydropyrocinchonsäure*, $C_6H_{10}O_4$, welche aus Alkohol in groſsen glasglänzenden Nadeln des triklinen Systemes krystallisiert. Diese Säure schmilzt bei 189° und hat die empirische Formel der Adipinsäure, sie entsteht aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_3 + H_2O + H_2 = C_6H_{10}O_4.$$

Bis jetzt sind von den neun theoretisch möglichen Adipinsäuren folgende bekannt: die normale Adipinsäure (148—149°, Arppe und Wislicenus); die α-Methylglutarsäure (76°, Wislicenus und Limpach); die Äthylbernsteinsäure (98°, Huggenberg); die symmetrische Dimethylbernsteinsäure (165—167°, Hardtmuth); die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure (74°, Tate); die Propylmalonsäure (96°, v. Rudzinski, Rudno und Tate); die Isopropylmalonsäure (87—91°, v. Rudzinski, Rudno und Tate); die Äthylmethylmalonsäure (118°, Conrad und Bischoff). Eine Vergleichung der aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehenden Adipinsäure, soweit dies aus den bisherigen Beobachtungen möglich ist, gestattet keine bestimmte Entscheidung darüber, ob sie mit einer der obigen Säuren identisch ist. Am nächsten kommt sie noch der normalen Adipinsäure von

Arppe und Wislicenus, allein eine Identität läßt sich zur Zeit nocht gar nicht behaupten.

Schließlich bemerken die Vff., daß der Übergang von Cinchonsäure in Pyrocinchonsäureanhydrid nicht vollständig glatt vor sich zu gehen scheint, weil dabei noch eine geringe Menge einer öligen Substanz entsteht. Behandelt man das mit diesem Nebenprodukte verunreinigte Anhydrid mit Natriumamalgam, so erhält man außer der bei 189° schmelzenden Adipinsäure geringe Quantitäten einer zweiten, in kleinen, anscheinend prismatischen Nadeln krystallisierenden, bei 121° schmelzenden Säure, welche ebenfalls die Zusammensetzung der Adipinsäure hat und von welcher die Vff. vermuten, daß sie identisch mit der Äthylmethylmalonsäure ist. (Monatsh. f. Chem. 3. 603—621. 12. August. [13. Juli.])

A. Spiegel, Über die *Vulpinsäure*. IV. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. 15. 1546—54. 10. Juli. [1. Mai.] München.)

Kleine Mitteilungen.

Über Fettbildung im Tierkörper, von B. Schulze. Vf. hat umfangreiche Versuche über die Frage, ob bei einem Überschuß von Kohlehydraten in der Nahrung eine Bildung von Fett aus Kohlehydraten möglich sei, an acht Gänsen angestellt, die hier nur in ihren wesentlichsten Resultaten wiedergegeben werden können. Die Gänse entstammten alle einem Neste und wurden in ausgewachsenem Zustande verwendet; 13 Tage hindurch wurden sämtliche Tiere mit 300 g einer trockenen Futtermischung von Roggenkleie und Stärke gefüttert, dann zwei getötet und die restierenden sechs mit einem stärkereicheren Futter „genudelt", und zwar erhielten je zwei die gleiche Futtermischung aus Kleie und Stärke in wechselnden Verhältnissen. Das Verhältnis von Eiweiß (berechnet aus dem Stickstoff mal 6,25) zu Kohlehydraten betrug bei Abteilung I (Tier 1 und 2) 1 : 5,1, bei Abteilung II 1 : 7,4, bei Abteilung III 1 : 9,6. Ursprünglich sollten die Tiere 2, 4 und 6 in 36 Tagen gemästet werden; Nr. 1, 3 und 5 sollte ursprünglich dieselbe Futtermenge, welche die Tiere 2, 4 und 6 erhielten, in der Hälfte der Zeit beigebracht werden, doch erwies sich dieses als undurchführbar; die Mästung wurde daher „so schnell, wie möglich" beendet. Je ein Tier jeder Abteilung wurde einige Tage in einen zum Auffangen der Entleerungen eingerichteten Käfig gesetzt, die Exkremente wurden analysiert. Ebenso wurde auch das Fett analysiert. Aus allen diesen Daten berechnet sich folgende Bilanz:

	Tier 1	Tier 3	Tier 5
Stickstoffeinfuhr pro Tag	13,26	11,34	9,33
Stickstoffausfuhr „ „	10,90	10,38	8,84
Stickstoffdefizit pro Tag	2,36	0,96	0,49
Fetteinfuhr pro Tag	19,18	16,43	13,53
Fettausfuhr „ „	11,37	8,11	5,00
Fettdefizit pro Tag	7,81	8,32	8,53

Bei der Fettbilanz hat man unter dem Defizit den verdauten Anteil des Futterfettes zu verstehen; in Prozenten berechnet beträgt derselbe bei Tier 1 : 40,72, Tier 2 : 50,64, Tier 5 : 63,05 p. c. Als Gesamtmenge des von den Tieren während der ganzen Fütterung verdauten Fettes ergiebt sich für Tier 1—6, resp. 221,7—202,8—205,0—205,0—202,5—202,5 g.

Was das Stickstoffdefizit betrifft, so betrachtet Vf. es als wahres Defizit, d. h. durch Exhalation von Stickstoff in Gasform entstanden. Eigentümliche Schwierigkeiten ergaben sich für die Berechnung der Menge des verdauten Eiweiß, die von großem Werte ist, da von ihr die Entscheidung der ganzen Frage beeinflußt wird. Durch Subtraktion des in den Entleerungen gefundenen Stickstoffs von dem in der Nahrung eingeführten ergiebt sich die Menge des verdauten bei Tier 1—6 resp. zu: 168,58—167,83—125,6—125,6—88,8—88,8 g. Diesen Stickstoff darf man nun aber bei weitem nicht vollständig auf resorbiertes Eiweiß beziehen, da die Kleie erhebliche Mengen Stickstoff in Form von Amiden, hauptsächlich Asparagin enthielt, nämlich 14,98 p. c. des Gesamtstickstoffs. Vf. nimmt nun an, daß dieser Amidstickstoff jedenfalls vollständig resorbiert sei, und gelangt so zu folgenden Zahlen, welche den von den Tieren aufgenommenen Stickstoff in Grammen ausdrücken:

	Tier 1	2	3 und 4	5 und 6
N als Eiweiß	112,30	111,79	83,75	55,61
N als Asparagin	56,28	56,04	41,85	33,19

Aus dem Eiweiß könnten sich nach VOIT höchstens 46,7 p. c. Fett bilden. Was das Asparagin betrifft, so fehlt es bis jetzt an jedem Anhalt, ob dasselbe überhaupt eine Quelle des Fettes ist. Vf. rechnet, um sicher zu gehen, den ganzen C-Gehalt des Asparagins nach Abzug von Harnsäure auf Fett um. Addiert man die aus dem Eiweiß und dem Asparagin möglicher Weise gebildete Menge Fett und das aus der Nahrung resorbierte Fett, so gelangt man zu folgenden Zahlen für Tier 1—6:

	Tier 1	2	3 und 4	5 und 6
Fett aus Eiweiß	335,96	334,44	250,55	166,37
Fett aus Asparagin	47,23	47,03	35,12	27,85
Resorbiertes Fett	221,70	220,78	205,0	202,5
Summa	604,89	602,25	490,67	396,72

Die Summen bezeichnen diejenigen Mengen von Fett, welche die Tiere höchstens enthalten konnten, falls keine Fettbildung aus Kohlehydraten stattfindet, wobei schon angenommen ist, daſs sämtliches resorbierte und aus dem Eiweiſs gebildete Fett zum Ansatz gelangt und nichts davon oxydiert wird. Es fragt sich nun, wie groſs die Menge des Fettes in den gemästeten Gänsen wirklich war. Zu dem Zweck wurde zunächst der Fettgehalt der beiden Gänse bestimmt, die zu Beginn des Fütterungsversuches geschlachtet waren. Derselbe ergab sich im Mittel zu 617,5 g (die Zahlen für die beiden Tiere differieren allerdings sehr beträchtlich, entsprechend der Differenz des Körpergewichts; die eine Gans ergab 783,3 g Fett, die andere 451,7 g). In den gemästeten Tieren ergaben sich 1004,6—1156,8—1132,6—1229,7—1109,4—1088,5 g, zieht man hiervon 617,5 g als mutmaſslich schon vor Beginn der Mästung vorhanden ab, so bleiben: 387,1—539,3—515,1—612,2—491,9—471,0 g Fett als infolge der Mästung gebildet. Subtrahiert man nun von der gefundenen Fettzunahme diejenige Menge von Fett, welche ohne Mitwirkung der Kohlehydrate aus dem verdauten Futterfett, dem Eiweiſs und Asparagin höchstens entstehen konnte, so muſs sich der Anteil der Kohlehydrate herausstellen. Man erhält so für 1—6:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
—217,8;	—63,0;	+24,4;	+121,5;	+95,2;	+74,3.

Diese Zahlen lehren, daſs bei den Tieren 3 und 4 (Abteil. II) und ebenso bei 5 und 6 (Abteil. III) eine Bildung von Fett aus Kohlehydraten stattgefunden hat, da in diesen Fällen eine andere Quelle für einen Teil des Fettes nicht existierte. In drei Fällen (4, 5 und 6) ist die Menge des so gebildeten Fettes eine bedeutende; sie beträgt zweimal nahezu 20 p. c. und einmal fast 16 p. c. des gesamten neugebildeten Fettes. Ob auch bei 1 und 2 eine Fettbildung aus Kohlehydraten stattgefunden hat, ist nach den Resultaten des Versuches nicht sicher zu entscheiden. — Jedenfalls findet bei Anwendung eines Futters, welches auf einen Teil Stickstoff mehr als 5 Tle. Kohlehydrate enthält, im Organismus, der Omnivoren (und Herbivoren), eine erhebliche Bildung von Fett aus Kohlehydraten statt. Bemerkenswert ist noch, daſs das Fleisch bei der Mästung keine Gewichtszunahme erfuhr und die Knochen sogar eine geringe Abnahme. Bezüglich der angewendeten Untersuchungsmethoden, sowie zahlreicher Nebenresultate bezüglich der Gewichtszunahme und des Trockengewichtes von Geweben und Organen etc., muſs auf das Orig. verwiesen werden. (Landwirtsch. Jahrb. 1882; Med. C.-Bl. **20.** 708—11. 7. Okt.)

Fäulnis des Blutes bei Sauerstoffentziehung, von O. ZWEIFEL. Die Kardinalfrage, „ob der menschliche Organismus an und für sich, ohne daſs Keime in ihn eingedrungen seien, diese oder ausgebildete Fäulnisorganismen beherberge“ wird von dem Vf., indem er sich an die von NENCKI und GIACOSA gewonnenen Resultate anlehnt, bejaht. Ob auch im Blute derartige Keime präexistieren, suchte er durch Experimente nach folgender, den genannten Autoren nachgebildeter Versuchsmethode zu entscheiden. Bei möglichster Verhütung allen Luftzutrittes lieſs er das aus der Karotis der Versuchstiere (gröſstenteils Kaninchen) gelassene Blut in eine mit Quecksilber gefüllte stark erhitzte Glasglocke aufsteigen und hielt den so gefüllten

Apparat möglichst auf Bluttemperatur. — Während frisch aus dem Körper geschnittene Leber-, Pankreas-, Herz- und Muskelstücke fast ausnahmslos unter starker Gasentwickelung faulten, blieben seitens des Blutes alle Fäulniserscheinungen aus unter der Bedingung, daſs man es nicht künstlich seines Sauerstoffgehaltes beraubt hatte. Nach Entziehung des Sauerstoffs durch Entgasung trat Blutfäulnis ein, während es demgegenüber gelang, auch die sonst fäulnisbereitesten Organteile an der Fäulnis zu hindern, wenn man sie mit einer Sphäre freien Sauerstoffs umgeben hatte. Das seines Sauerstoffes beraubte Blut erwies sich aber auch pathogen. Denn während direkt aus gesunden Tieren gewonnenes und viele Tage lang hinter Quecksilber bei Blutwärme aufbewahrtes Blut gesunden Tieren ohne Krankheitserregung in die Bauchhöhle gespritzt werden konnte, traten bei Anwendung sauerstoffberaubten, und sonst vollständig analog behandelten Blutes Diarrhoe, Hilflosigkeit, Tod in 48 Stunden ein. Dieses Blut wurde also im Anschluſs an die geschilderte Behandlungsweise ohne jeden Hinzutritt von Luftkeimen nach ca. acht Tagen giftig. Die auf mikroskopischem Wege erstrebte Aufklärung über die Unterschiede des pathogen gewordenen und des fäulnisfrei erhaltenen Blutes wurde nicht gewonnen, denn es fanden sich in beiden Blutsorten, hier wie dort, nur „ovale, meistens einzeln sich bewegende, oft zu zwei oder drei Gliedern sich ordnende Kokken“ (Billroth's Streptokokken). Speziell hebt Vf. hervor, daſs er in dem septisch gewordenen Blute nie „ausgesprochene Stäbchenbakterien“ zu finden im stande war. (Ztsch. f. physiol. Chem. **6.** 386; C.-Bl. 1882. 601.)

Zur Wirkung einiger Metallgifte, von J. Merti und B. Luchsinger. Die Untersuchungen betreffen die bis jetzt wenig untersuchten Mangansalze, das noch gar nicht untersuchte molybdänsaure und wolframsaure Natron. Krebse, Frösche, Kaninchen, Hunde und Katzen waren Versuchsobjekte. Bei allen drei Giften zeigte sich auffallende Ähnlichkeit der Erscheinungen. Allgemeine Lähmung war eben bei allen die Folge, es zeigte sich entsprechend zuerst ein Verfall des Zentralnervensystems. — Somnolenz eröffnet den Reigen, Reflexe und Atmung nehmen dann ab, es sinkt der Blutdruck. Doch das Herz schlägt in gut ausgeführten Versuchen, bei langsam zunehmender Vergiftung, noch frequent und kräftig, wenn selbst das gesamte Zentralmark der Lähmung verfallen ist. Hand in Hand mit diesen Lähmungserscheinungen sinkt die Temperatur, ebenso sinkt auch die Wärmeproduktion warmblütiger Tiere. — Bei Warmblütern zeigen sich auſser diesen Lähmungssymptomen noch Erscheinungen starker Reizung des Darmtraktus, die wohl mit der Elimination dieser Stoffe zusammenhängen. Selbst nach subkutaner Injektion tritt überall starke Diarrhoe auf, bei brechfähigen Tieren sehr frühzeitig aber auch Erbrechen und es enthält schon das zuerst Erbrochene deutlich nachweisbare Mengen der schädigenden Agenzien. (Med. C.-Bl. **20.** 673. 23. Sept.)

Akkumulatoren auf der Münchener Ausstellung für Elektrizität. Die bekannten, das wissenschaftliche Interesse sehr lebhaft beschäftigenden Akkumulatoren von Faure, welche zuerst auf der Pariser elektrischen Ausstellung vorgeführt wurden, sind von dem Ingenieur O. Schulze in Straſsburg insofern geändert und verbessert worden, als derselbe an Stelle der das Blei sehr angreifenden Mennige die Bleiplatten mit Schwefel behandelt. Die seit einigen Tagen angestellten Versuche waren von sehr günstigen Resultaten begleitet. Es wurden bekanntlich in den Akkumulatoren groſse Elektrizitätsmengen aufgespeichert, welche alsdann ohne Zuhilfenahme von Dynamomaschinen in beliebiger Weise für Beleuchtungs- und Kraftübertragungszwecke verwendet werden. Gerade diese Unabhängigkeit von irgend einer Maschine oder einem Motor erzielt eine groſse Stetigkeit und Gleichmäſsigkeit des Lichtes. Man kann sich auch den groſsen pekuniären Vorteil, der durch diese Apparate erzielt wird, am besten dadurch klar machen, daſs man mit ihnen im stande ist, in groſsen Laboratorien und Fabriketablissements alle während des Tages sonst nutzlos verschwendete Dampf- und Wasserkraft anzusammeln, um dieselbe abends entsprechend zu verwenden, desgleichen wird auch mit den Akkumulatoren die Vereinigung von Differentiallicht mit Inkandeszenzlicht in ein und denselben Stromkreis mit Erfolg erzielt und erweist sich das Licht als absolut ruhig, intensiv und gleichmäſsig, trotzdem sich in dem Hauptstromkreise die gröſsten Stromdifferenzen zeigen. Schulze hat 30 seiner Akkumulatoren ausgestellt, welche einen Lustre mit sechs Edison-B. Lampen tadellos erleuchten. Jedes Element wiegt nur ungefähr 10 kg und liefert eine elektrische Kraft von pp. 15000 Sekunden-Kilogrammeter. Die Gröſse der Elemente beträgt 12 cm im Quadrat und 20 cm in der Höhe. Sehr gute Resultate sind auch mit den Akkumulatoren bei der Beleuchtung von Eisenbahnzügen erzielt worden, bei welcher Gelegenheit dieselben bereits geladen in die Wagen gestellt werden und ganz unabhängig von jeder dynamo-elektrischen Maschine vollkommen sicher funktionieren und ein stetiges, gefahrloses Licht liefern. Es scheinen diese Akkumulatoren sich in der That als eine epochemachende Neuerung zu bewähren. (Ind.- Bl. **19.** 325.)

Zum Ersatz des Albumins behufs Fixierung von Farbstoffen auf Faserstoffe wandelt J. Hofmeier in Prag nach einem auch in Deutschland patentierten Verfahren Eiweiſskörper und eiweiſsartige Stoffe der verschiedensten Art in lösliche Proteïnate und peptonartige Stoffe um und vermischt

diese Umwandlungsprodukte mit Stoffen, welche die Abscheidung, bez. Gerinnung des Proteïnates unter dem Einfluß von Temperaturerhöhungen bewerkstelligen und vermitteln. Als eiweißhaltige Rohmaterialien werden verwendet das bei der Fabrikation von Fleischextrakt fallende unlösliche Rohalbumin, Fleischmehl, Fleischabfälle anderer Art, sowie frisches Fleisch selbst, dann das Fibrin des Blutkuchens im getrockneten und frischen Zustand, ferner Caseïn, sowohl feucht als trocken, endlich auch an Eiweißstoffen reiche Pflanzenteile, namentlich die Malzkeime und die Preßrückstände der verschiedenen Ölsamen, endlich die Eiweißstoffe der Hülsenfrüchte.

Die verschiedenen Eiweißstoffe werden entweder durch Einwirkung verdünnter Säuren, wie Salzsäure, Milchsäure etc., in der Wärme in Lösung übergeführt, oder sie werden unter fortgesetztem Kochen mit schwachen Alkalilösungen, namentlich mit verdünnter Natronlauge, gelöst. Die gewonnenen Lösungen, welche, wenn sie mit Hilfe einer Säure erhalten wurden, zunächst durch Zusatz von Natronlauge so weit alkalisch gemacht werden müssen, daß sie keinen Niederschlag abscheiden, lassen sich durch vorsichtiges Trocknen bei 35 ° C. in feste Massen verwandeln, die gleich gewöhnlichem Albumin bei neuerlicher Einwirkung von Wasser löslich sind, und deren Lösungen, mit entsprechenden Zusätzen vermengt, als Zusatz zu Farbbreien genau so verwendet werden können wie Albumin, indem sie nach dem Aufdrucken und Dämpfen des Farbbreies durch Gerinnung die Fixierung des Farbstoffes auf der Faser vermitteln. Als solche Zusätze werden die verschiedensten löslichen Kalksalze und Magnesiasalze unter gleichzeitiger Mitverwendung von Kochsalz und schwefelsaurem Kali benutzt; es können jedoch zu gleichem Zweck auch solche Thonerdesalze, Zinksalze, sowie Barytsalze verwendet werden, welche an sich die Fähigkeit haben, unter Einwirkung von Wasser und Temperaturerhöhungen sich leicht in basische Salze zu verwandeln. Als geeignetes Verhältnis empfiehlt sich, für je 100 Teile der in der Lösung enthaltenen Eiweißsubstanz, auf das Trockengewicht bei 100 ° C. berechnet, eine Menge von 1 bis 2 Tln. Kalksalz oder Magnesiasalz zu verwenden, und sind von diesen insbesondere das Chlorcalcium, Chlormagnesium, die schwefelsaure Magnesia, dann namentlich der zitronensaure Kalk geeignet. Die Menge des zuzusetzenden Kochsalzes beträgt auf 100 Teile Trockensubstanz der Eiweißlösung 5 bis 6 Tle., die Menge des zuzusetzenden schwefelsauren Kalis 0,25 bis 0,4 Tle.

Die so hergestellten Mischungen lassen sich nicht eintrocknen, ohne einen in Wasser unlöslichen Rückstand zu liefern, und können daher nur in flüssigem Zustand Verwendung finden. Es gelingt jedoch, durch Anwendung anderer Zusätze Mischungen zu erhalten, welche das Trocknen bei 35 bis 40 ° C. vertragen, ohne unlösliche Rückstände zu liefern, die dann, in lauwarmem Wasser gelöst, sich genau so verhalten, wie Albumin und beim Erhitzen auf 100 °, bez. beim Dämpfen gerinnen. Zu diesem Zwecke geeignete Zusätze sind Salze, welche bei gleichzeitiger Gegenwart schwach alkalischer Substanzen, wie es das Proteïnalkali ist, unter dem Einfluß von Temperaturerhöhungen sich so zersetzen, daß sie hierbei eine Säure abscheiden, oder sich die Basicität der in ihnen enthaltenen Säure erhöht. Hierher gehören zunächst die Salze aller gepaarten Säuren organischer Natur, insbesondere die Sulfosäuren, die sauren Ester der Schwefelsäure, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, dann aber auch die Salze der Metaphosphorsäure und Pyrophosphorsäure, sowie die sauren Salze der Borsäure, die sämtlich die Fähigkeit haben, beim Erhitzen ihrer Lösungen mit selbst nur schwach alkalischen Körpern sich unter Abscheidung des Säurehydrates zu spalten, wobei das Säurehydrat durch seine neutralisierende Wirkung auf das die Lösung des Eiweißstoffes oder der Proteïnsubstanz vermittelnde Natron die Abscheidung des Eiweißkörpers in unlöslicher Form bewirkt. Besonders verwendbar erwiesen sich die glycolschwefelsauren und glycolphosphorsauren, dann aber auch die glycerinschwefelsauren und glycerinphosphorsauren Salze des Kalis und des Kalkes; es können jedoch auch die glycolbernsteinsauren, glycerinbernsteinsauren, dann das analoge zitronensaure, weinsaure, sowie milchsaure Salz, namentlich aber auch die bezüglichen Thonerde-, Zink- und weiter die pyrophosphorsauren und metaphosphorsauren Salze des Natriums und Calciums verwendet werden. Die Menge des von diesen Salzen zu verwendenden Zusatzes beträgt für 100 Gewichtsteile Trockensubstanz (bei 100 ° C.) 1 bis 2 Tle., kann jedoch, wie bei den glycerinschwefelsauren Salzen des Kalkes und Kalis, auch unter $^1/_2$ % herabgedrückt werden, wenn der Alkaligehalt der Eiweißlösung entsprechend herabgesetzt wird. Solche Mischungen lassen sich bei Anwendung eines 6 bis 7 % vom Trockengewicht der Eiweißsubstanz betragenden Kochsalzzusatzes vollkommen trocken erhalten und liefern dann Massen, welche einem gewöhnlichen Blutalbumin nicht nur völlig gleich sehen, sondern, wie dieses, sich leicht lösen und Lösungen liefern, die nach dem Dämpfen auf der Faser vollkommen koagulieren.

Durch Anwendung möglichst farbloser Eiweißkörper, wie Caseïn und Pflanzeneiweiß, lassen sich auf diesem Wege sogar wesentlich lichtfarbigere Präparate darstellen, als es selbst Eieralbumin ist, dem sie an Fixierungsvermögen in nichts nachstehen. (D. Ind.-Ztg. 1882. 365.)

Patente: J. Townsend, Staßfurt. *Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Chlor.* Behandlung von Chlormagnesiumlösung und Manganoxyd in der Wärme mit Luft, dann allmählicher Zusatz von Salzsäure. (D. P. 12885. 22. Juni 1880.) — Th. Twynam, London. *Fabrikation von Magnesia.* Digerieren und Kochen von Dolomit mit Chlorcalcium, Abfiltrieren von der abgeschiedenen Magnesia. (E. P. 1019. 9. März 1880.) — H. Uelsmann, Königshütte. *Anwendung von Siliciumeisen in galvanischen Batterien.* Zink in Schwefelsäure und Siliciumeisen (mit bis 12 p. c. Si) in Salpetersäure. (D. P. 11284. 11. Mai 1880.) — Derselbe. *Verwendung von Siliciumeisen* für Mineralsäuren enthaltende Gefäße und Apparate. (D. P. 12464. 15. Juni 1880.) — P. de Villiers, St. Leonardt. *Unoxydierbare Legierungen.* Eine solche besteht aus 80 Zinn, 18 Blei, 2 Silber. (E. P. 3394. 20. Aug. 1880.) — Ch. Cl. Walker, Lilleshall, Sallop. *Reinigung von Steinkohlengas.* Leitung des Gases durch mehrere Metallsiebe. (E. P. 7. Febr. 1880.)

Inhalt: Akkumulatoren 718. — Albumin, Ersatz dafür 718. — Austen, P. T., und F. A. Wilber, Fällung der Titansäure 706. — Baeyer, A., und F. Bloem, o-Amidophenylpropiolsäure und Derivate 710. — Baeyer, A., und Spir. Oekonomides, Isatin 710. — Bamberger, E., Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfurethan) 708. — Becker, P., Metanitrodiphenylmethan 710. — Bernthsen, A., Tetraphenylthioharnstoff 708. — Bernthsen, A., und F. Bender, Derivate des Styrols 708. — Bernthsen, A., und G. Friese, Tetraphenylthioharnstoff 708. — Clarke, F. W., Neue tartrantimonigsaure Salze 706. — Claus, A., Nitro- und Amidoanthrachinonsulfosäuren 715. — Claus, A., u. L. Spruck, Oxydation des Pentachlornaphtalins 711. — Czimatis, L., Phosphine 708. — Ehrlich, A., m-Toluidin und Derivate 707. — Erlenmeyer, E., Zimtsäurederivate 710. — Fehrmann, A., Darst. von Bleisuperoxyd 706. — Ge, G., Salpetersäureäther des Milchzuckers 707. — Gevekoht, H., Darst. der drei isomeren Nitroacetophenone 710. — Graebe, C., und R. Ebrard, Euxanthon 710. — Griess, P., Diazoverbb. 707; Konstit. der Azimidoverbb. 707. — Groves, Ch. E., β-Naphtochinon 718. — Haiss, A., α-Ditolylpropionsäure 710. — Halberstadt, W., Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid 707. — Hesse, O., Hydrocinchonidin (Cinchamidin) 715. — Hönig, M., und F. Berger, Einw. von Chloroform auf Naphtalin 711. — Jackson, C. L., und J. F. White, Substit. Benzylverbb. 715. — Kingzett, C. T., Krystallisiertes Calciumhypochlorit 706. — Kinnicutt, L. P., Zersetzung von Phenyltribrompropionsäure durch Wasser 708. — Köchlin, P., und K. Heumann, Reaktionen des Sulfurylchlorides 705. — Koppel, S., Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd 705; Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure 705. — Lellmann, E., Phenylenthioharnstoffe 708. — Leube, W., Veränderungen des Rohrzuckers im Magen des Menschen 714. — Liebermann, C., und A. Hagen, Bildung der Alkyläther der Naphtole und des Anthrols 713. — Lippmann, E., und F. Tleisner, Azyline 707. — Mainzer, K., Spaltungsverhältnisse gemischter aromat. Schwefelharnstoffe durch Säuren 708. — Merti, J., und B. Luchsinger, Wirkung von Metallgiften 718. — Meyer, L., Bildung und Zersetzung des Acetanilids 707. — Michaelis, A., und L. Czimatis, Trimethylphosphorbenzbetaïn 708. — Michaelis, A., und L. Gleichmann, Aromatische Isophosphine 708. — Michaelis, A., und A. Reese. Darst. des Triphenylphosphins 708. — Michaelis, A., und C. Schulte, Arsenobenzol, Arsenonaphtalin und Phenylkakodyl 708. — Mills, E. J., und R. L. Barr, Fällung der Alaune durch Natriumcarbonat 706. — Palmer, Ch., Sulfozimtsäure 708. — Parsons, H. B., Aconitsäure im Safte des Sorgho 718. — v. d. Pfordten, O. Freih., Reduktion der Molybdänverbb. 706. — Plöchl, J., Konstit. der Halogenzimtsäuren 710. — Prunier, H., Reinigung des schwefelsauren Zinkoxydes 706. — Richter, P. und M. M., Quecksilberoxydulchromate 706. — Rousseau, G., Einw. des Broms auf das β-Naphtol 711; Äther des Glykols, $C_{22}H_{14}O_2$ 712. — Rügheimer, L., Diphenylfumarsäure und Diphenylmaleinsäure 710. — Schulte, O., Phenylarsensulfide 708. — Schulze, B., Fettbildung im Tierkörper 716. — Skraup, Zd. H., und G. Vortmann, Derivate des Dipyridyls 714. — Söllscher, C., Homologe des Desoxybenzoins und Benzophenons 710. — Spiegel, A., Vulpinsäure 716. — Steinmann, A., Basisches Kupfersulfat 706. — Swarts, Th., Bromh. Campherderivate 710; Geschichte der Isomerie der Dibromcampher 710. — Tiemann, F., und R. Kraaz, Konstit. des Eugenols 708; Abkömmlinge der Homoferulasäure 710. — Townsend, J., Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Chlor 720. — Traube, J., m-Uramidobenzoësäure und Harnstoffdibenzoësäure 708. — Twynam, Th., Fabrikation von Magnesia 720. — Uelsmann, H., Anwend. von Silicium in galvan. Batterien 720; Verwendung von Siliciumeisen 720. — Villiers, P. de, Unoxydierbare Legierungen 720. — Vortmann, G., Kobaltammoniumverbb. 706; Kobaltsulfat 706. — Walker, Ch. Cl., Reinigung von Steinkohlengas 720. — Wegscheider, R., Deriv. und Konstit. der Opiansäure und Hemipinsäure 715. — Weidel, H., und R. Brix, Cinchon- u. Pyrocinchonsäure 715. — Wilm, Th., Chemie der Platinmetalle 706. — Zweifel, O., Fäulnis des Blutes bei Sauerstoffentziehung 717.

ANZEIGEN.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Kontinentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 46. Chemisches Central-Blatt. 15. Novemb. 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Duquesnel, *Darstellung von krystallisiertem Hyoscyamin.* Zur Gewinnung des krystallisierten Hyoscyamins sind mehrfach Methoden gegeben worden, die bei näherer Prüfung zu keinen Resultaten führten, während die Fabrikanten anscheinend nach ihren eigenen Methoden arbeiten, deren Veröffentlichung nicht gerade in ihrem Interesse liegt. Vf. hat das Material gesichtet und eine auf seiner Vorgänger und eigener Erfahrung beruhende Methode veröffentlicht. Fein zerstossene frische Bilsensamen werden mit kochendem Alkohol unter Zusatz von $^1/_2$ Tl. Weinsäure auf 1000 Tle. Substanz deplaziert, von dem Auszuge der Alkohol abdestilliert, worauf man ein aus zwei getrennten Schichten bestehendes Extrakt erhält, deren obere, ein grünes Öl, im Gewichte von etwa $^1/_8$ der in Arbeit genommenen Samen, das meiste Alkaloid enthält. Dieses grüne Öl wird wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die das wahrscheinlich an eine Fettsäure gebundene Alkaloid löst, die vereinigten sauren Auszüge mit Kalidicarbonat beinahe völlig gesättigt, filtriert und im Dampfbade zur Syrupkonsistenz eingedampft. Den erkalteten Rückstand nimmt man in Alkohol auf, der das gebildete schwefelsaure Kali zurückläſst, destilliert den Alkohol ab, verjagt die letzten Spuren im Dampfbade, nimmt den Rückstand in wenig Wasser zum klaren Syrup auf, versetzt mit Kalidicarbonat in geringem Überschusse und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus, der das frei gewordene Alkaloid löst. Der Chloroformauszug wird filtriert, mit Schwefelsäure in geringem Überschusse versetzt, die Lösung durch gewaschene Tierkohle entfärbt und bei gelinder Wärme zur Syrupkonsistenz verdunstet. Das erhaltene Sulfat mischt man mit trockenem, präzipitiertem, kohlensaurem Kalk im Überschusse, der bei längerem Kontakt das Alkaloid als Carbonat, und dieses wegen seiner Unbeständigkeit als reines Hyoscyamin in Freiheit setzt. Nach Zusatz von feinem Sande wird die Mischung bei gelinder Wärme, oder besser über Schwefelsäure oder Ätzkalk getrocknet, dann fein zerrieben mit Chloroform erschöpft, bis dieses keine alkalische Reaktion mehr annimmt. Bei sehr gelinder Wärme, schlieſslich freiwillig, läſst man das Chloroform verdunsten unter Zusatz von rektifiziertem Toluen, das die Verdunstung verlangsamt und die Bildung von ausgeprägteren Krystallen gestattet, in denen man endlich das Hyoscyamin rein vor sich hat in Form von langen prismatischen, farb- und geruchlosen Nadeln, die sternförmig um einen zentralen Punkt gruppiert sind. Das krystallisierte Hyoscyamin löst sich mit stark alkalischer Reaktion in Alkohol, Äther und besonders in Chloroform, verbindet sich mit Säuren, so mit Schwefelsäure, zu einem neutralen, krystallisierten, ein wenig zerflieſslichen Salze. Mit Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali entwickelt das Hyoscyamin denselben angenehmen Geruch, wie das Atropin, ebenso ist die Färbung bei der Reaktion mit Salpetersäure dieselbe, wie bei letzterem. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **5**. 131—39; Pharm. C.-H. **23**. 308—9. 6. Juli.)

E. Grimaux, *Einwirkung von Brom auf Chinolin und Pyridin.* Das Cinchonin, das Chinin und andere natürliche Alkaloide geben bei verschiedenen Reaktionen Chinolin, C_9H_7N, und dessen Homologe, sowie Basen der Pyridinreihe C_5H_5N; man weiſs aber

nicht, ob jene Alkaloide Chinolin- oder Pyridinkerne enthalten, oder ob diese Kerne sich darin als Wasserstoffverbindungen befinden. Zur Entscheidung dieser Frage versuchte Vf., Bromadditionsprodukte des Chinolins und Pyridins darzustellen, um diese dann mit den aus Cinchonin erhaltenen zu vergleichen. In der vorliegenden Mitteilung beschreibt Vf. die Bromderivate des Chinolins und Pyridins; über die Einwirkung von Brom auf Cinchonin wird er später berichten, da die Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen ist, allein es läfst sich jetzt schon sagen, dafs hierbei ganz verschiedene Produkte entstehen.

Bromide des Chinolins. Setzt man zu 1 Tl. Chinolin und 1—3 Tln. Wasser allmählich 2 Tle. Brom, wobei man jede Temperaturerhöhung vermeidet, so scheidet sich eine rote, krystallinische, stark nach Brom riechende Masse ab, welche, in Chloroform unter gelindem Erwärmen gelöst, beim Abkühlen in feinen roten Nadeln krystallisiert. Diese sind sehr leicht zersetzbar und verlieren beim Trocknen Brom und Bromwasserstoff. Es konnte daher keine vollständige Analyse ausgeführt, sondern nur der Kohlenstoff und das Brom bestimmt werden. Das Verhältnis $C_9 : Br_4$ zeigt, dafs die Verbindung als ein Tetrabromid, C_9H_7N,Br_4, angesehen werden mufs; durch Einwirkung von Kali oder Schwefelwasserstoff wird reines Chinolin regeneriert.

Unter verschiedenen Bedingungen verwandelt sich dieses Tetrabromid in eine beständige Verbindung, nämlich in das Bromhydrat des Chinolindibromids, $C_9H_7NBr_2,HBr$. Dies geschieht ziemlich leicht durch 5—6 Minuten langes Sieden der Chloroformlösung: nach 24 Stunden scheiden sich daraus voluminöse, harte, braunrote Krystalle des Bromhydrates ab. Denselben Körper erhält man, wenn man das rohe Bromid mit seinem gleichen Gewichte Alkohol übergiefst. Nach kurzer Zeit erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden, die Masse löst sich und nach dem Erkalten findet man dieselben grofsen Krystalle abgeschieden. Das Bromhydrat $C_9H_7NBr_2,HBr$ bildet grofse, rote Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten; es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in wässerigem Bromwasserstoff, unlöslich in Wasser und Chloroform; es schmilzt bei 86°. Mit Wasser erhitzt, entwickelt es Brom und verwandelt sich in Chinolinbromhydrat; Schwefelwasserstoff bringt dieselbe Umwandelung hervor. Mit Ammoniak zersetzt es sich unter Stickstoffentwickelung; es löst sich in kalter Kalilauge und Natriumcarbonat; Bromwasserstoff fällt daraus ein gelbes Pulver von dem gleichen Schmelzpunkte; durch verlängerte Einwirkung von Kalilauge erhält man Chinolin.

Bromide des Pyridins. Das Pyridin, C_5H_5N, verhält sich wie das Chinolin; in Wasser gelöst, absorbiert es mehr als sein dreifaches Gewicht Brom und giebt ein noch unbeständigeres Additionsprodukt. Man kann dasselbe isolieren, wenn man es in der Kälte in seinem fünf- bis sechsfachen Gewichte Chloroform löst und die Lösung in eine Kältemischung bringt; feine rote Nadeln scheiden sich ab, welche sich schon nach einigen Stunden verändern. Erhitzt man die Chloroformlösung oder läfst sie bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich dünne, dunkelrote, bei 126° schmelzende Blättchen ab. Denselben Körper erhält man in Blättchen von mehreren Zentimeter Länge, wenn man das rohe Produkt mit seinem gleichen Gewichte Alkohol übergiefst. Dieses Produkt ist mit dem Bromhydrate des Chinolindibromids durchaus vergleichbar und differiert nur durch die Menge der darin gebundenen Bromwasserstoffsäure. Die Analysen verschiedener Produkte ergaben das Verhältnis von $5C : 2^1/_2Br$. Es scheint demnach das Produkt die Formel $(C_5H_5Br_2)_2HBr$ zu besitzen. Dasselbe bildet grofse rote, leicht zerbrechliche, bei 125—126° schmelzende Blättchen, die in Wasser löslich sind und aus Chlorwasserstoffsäure sehr gut krystallisieren; das Produkt löst sich in Alkohol und Äther, ebenso in Natron, woraus es durch Säuren gefällt wird. Durch verlängerte Einwirkung von kalter Kalilauge geht es in Pyridin über.

Das β-Lutidin, welches Oechsner beschrieben hat, giebt gleichfalls ein wenig beständiges Additionsprodukt, welches sich aus seiner Chloroformlösung in grofsen, braunroten, bei 64° schmelzenden Krystallen abscheidet.

Diese Körper sind dem Bromhydrat des Dibromnikotindibromids, $C_{10}H_{12}Br_2N_2Br_2,HBr$, zu vergleichen, welches Huber beschrieben hat; dasselbe verliert durch Einwirkung von Ammoniak, von Schwefelwasserstoff und von Kali Brom, indem es in Nikotin übergeht. Cahours und Étard erhielten unter etwas abgeänderten Bedingungen eine Verbindung, welche sie Nikotintetrabromid nannten, welche aber, da sie durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in den Huber'schen Körper übergeht, jedenfalls als ein Dibromnikotindibromid betrachtet werden mufs. Da diese Eigenschaften dieser Nikotinbromide denen des Pyridinbromides analog sind, so ist es wahrscheinlich, dafs das Nikotin eine nicht hydrogenierte Pyridingruppe enthält. (C. r. **95.** 85—87. [10.*] Juli.)

A. Christensen, Über das *Quassiin.* Zur Darstellung des Quassiins versetzte der Vf. den wässerigen, konzentrierten Extrakt des Quassiaholzes mit Gerbsäure, dampfte die ausgeschiedene Quassiingerbsäure mit frisch gefälltem Bleicarbonat zur Trockene, extra-

hierte den Rückstand mit Weingeist und dampfte den Extrakt nach der Abdestillation des Alkohols so weit ein, bis sich Krystalle von Quassiin ausschieden. Dieselben wurden aus Ätheralkohol und Wasser umkrystallisiert und bildeten dann dünne, rektanguläre Blättchen von hoch bitterem Geschmacke, welche in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas leichter, in kochendem Weingeiste und in Chloroform sehr leicht löslich sind. Aus der Analyse berechnet sich die Formel $C_{31}H_{42}O_9$. Die Eigenschaften und das Verhalten des Quassiins gegen Reagenzien sind im Originale ausführlich angegeben. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 481—92. Ende Juli. [Mai.] Strafsburg.)

E. Schulze, Ein Nachtrag zu der Abhandlung: *Zur Kenntnis der Cholesterine.* Vgl. S. 397. (Journ. prakt. Chem. [2.] **25.** 458—62. Ende Juni.)

F. Power, *Löslichkeit des Morphinsulfates.* Die mangelnde Übereinstimmung der hierüber von verschiedenen Autoren gemachten Angaben veranlafste den Vf. zu neuen Versuchen. Es ergab sich, dafs ein Teil Morphinsulfat sich bei 15° in 24 Teilen Wasser löst. (Amer. Journ. of Pharm. 1882. März; Journ. Pharm. Chim. [5.] **6.** 133—34. Aug.)

Schlagdenhauffen, Über das *Vorkommen von Ptomaïnen bei den niederen Tieren.* A. Gautier hat die Meinung ausgesprochen, dafs die Ptomaïne ein Spaltungsprodukt der Eiweifskörper seien. Er hat sie unter den Absonderungsprodukten gewisser Tiere gesucht, welche eigentümliche Drüsen enthalten, und in der That ihre Gegenwart im Gifte der Reptilien nachgewiesen. Indem er den Gedanken über die physiologische Bildung dieser Verbindung weiter verfolgte, fragte sich Gautier, ob nicht auch die Speicheldrüsen höherer Tiere dem Schlangengifte ähnliche Stoffe aussondern. In der That hat er im normalen menschlichen Speichel eine sehr giftige Substanz gefunden, welche namentlich den Vögeln schädlich ist. Sie besteht aus einem giftigen Alkaloid des Chloroplatinats und Chloroaurats, welches löslich und unkrystallisierbar ist, analog den Kadaveralkaloiden.

Der Vf. wurde hierdurch veranlafst, die Ptomaïne auch bei den niederen Tieren aufzusuchen. Die Auster und die gewöhnliche Muschel wählte er zu Versuchsobjekten. Die Tiere wurden von ihren Schalen und zum gröfsten Teil auch von den Geweben befreit, um nur das Zentralorgan (Magen und Leber) zu verwenden. Die Substanz wurde im Mörser mit gewaschenem und kalziniertem Sande zerrieben, dann im Wasserbade vollständig getrocknet und mit warmem Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt enthielt eine beträchtliche Menge Fette, gemischt mit Chlorophyll, dessen Gegenwart mit dem Spektroskop, als auch durch konzentrierte Salzsäure nachgewiesen werden konnte. Der Ätherextrakt wurde mit Wasser ohne Zusatz einer Säure erschöpft. Die wässerige Lösung zeigte nach dem Eindampfen auf ein geringes Volum alle Eigenschaften der Kadaveralkaloide. Sie gab mit Kaliumquecksilberjodid und Kadmiumquecksilberjodid weifse, mit Jodjodkalium und Kaliumwismutjodid braune, mit Pikrinsäure, phosphormolybdänsaurem Natrium und Tannin ebenfalls reichliche Niederschläge. Rotes Blutlaugensalz und Eisenchlorid veranlafste die Abscheidung von Berliner Blau. Frösche wurden durch subkutane Injektion betäubt, aber nicht getötet. Dieses Verhalten stimmt mit dem der Ptomaïne überein. Der Vf. schliefst aus seinen Versuchen, dafs die Mollusken Verbindungen enthalten, welche den Pflanzenalkaloiden analog sind. Was den Ursprung derselben betrifft, so würde es schwierig sein, diesen auf die Spaltung von Eiweifskörpern der Gewebe zurückzuführen, weil dies durch nichts bestimmt bewiesen wird. Man könnte vielleicht an eine Umwandlung von Nahrungssubstanzen denken. Es ist nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob die Bildung der Ptomaïne bei den Tieren unter gewissen physiologischen Bedingungen in reichlicherer Menge erfolgt, als unter anderen, oder ob die toxische Wirkung dieser Produkte im Sommer bedeutender ist, als im Winter. Vf. wird diesen Gegenstand weiter verfolgen, um die bis jetzt noch nicht aufgeklärte Frage zu entscheiden, ob der Genufs von Austern und Muscheln zu gewissen Jahreszeiten schädlich ist. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6.** 126—28. Aug.)

F. Hummel und **A. G. Perkin**, Über einige *neue Verbindungen des Brasileïns und des Hämateïns.* Käuflicher Kampecheholzextrakt wird in heifsem Wasser gelöst, abgekühlt und mit Ammoniak in geringem Überschusse versetzt. Diese Lösung läfst man zwei bis drei Tage lang an der Luft stehen oder leitet einige Stunden lang einen Luftstrom hindurch. Es scheidet sich allmählich ein dunkelpurpurroter körniger Niederschlag ab, welcher die Ammoniakverbindung des Hämateïns ist. Derselbe wird gesammelt, abgeprefst, 40 g davon in 1 l heifsem Wasser gelöst und mit 30—160 ccm Essigsäure (spez. Gewicht 1,04) versetzt. Hierauf erhitzt man die Lösung einige Zeit im Dampfbade und läfst sie abkühlen. Der amorphe Rückstand von Hämateïn wird abfiltriert, mit heifser, verdünnter Essigsäure einige Zeit lang extrahiert und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingedampft, wodurch man glänzende Krystalle von Hämateïn erhält. Diese filtriert man ab, wäscht sie mit Essigsäure und dann mit Wasser und trocknet sie. Das so bereitete Hämateïn ist wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigsäure, leicht in Alkalien. Bei der Analyse erhielt man die Formel $C_{16}H_{12}O_6$. Die Krystalle sind

offenbar identisch mit den von Halberstadt und Reis (C.-Bl. 1881. 372) beschriebenen. Das Hämateïn wird durch heiſse Schwefelsäure zersetzt; in kalter käuflicher Schwefelsäure löst es sich zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit; setzt man zu dieser allmählich Eisessigsäure bis zu ihrem zwei- oder dreifachen Volum, so fällt ein orangegelber Niederschlag von der Formel $C_{16}H_{12}O_6SO_3$, welchen die Vff. *Hämatylsulfat* nennen; derselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol, etwas löslich in starker, konzentrierter Essigsäure und kaltem Ammoniak. Wird diese Substanz mit Wasser und Alkohol digeriert, so erhält man ein rotbraunes Krystallpulver von der Formel $(C_{16}H_{12}O_6)_3SO_3$. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Hämateïn in geschlossenen Röhren erhält man einen Körper von der Formel $C_{16}H_{11}O_5Cl$, welcher in kleinen, scharlachroten Nadeln krystallisiert. Bromwasserstoff giebt eine ähnliche Verbindung. Aus käuflichem Brasilextrakt erhält man auf ähnlichem Wege das Brasileïn, welches, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5,H_2O$ hat und bei 130° sein Wasser abgiebt. Durch Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure werden die den obigen entsprechenden Verbindungen erhalten. Das Färbevermögen dieser neuen Substanzen ist gröſser, als das des Hämateïns, resp. des Brasileïns. (Chem. N. **45.** 274. 23. [15.] Juli; Journ. Chem. Soc. **41.** 367—69. August.)

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp,** Über das *Chinolin aus Steinkohlenteer und aus Cinchonin und über dessen Oxydation durch Kaliumpermanganat.* Da die vollständige Identität des aus Cinchonin dargestellten Chinolins mit der gleichnamigen, aus Steinkohlenteer gewonnenen Base von mancher Seite noch angezweifelt zu werden scheint, so stellten die Vff. eine Reihe vergleichender, zur Aufhellung dieser Frage geeigneter Versuche an. Dieselben erstreckten sich auf Herstellung von Dicarbopyridinsäure oder Chinolinsäure durch Oxydation der betreffenden Chinoline mit Kaliumpermanganat, auf genaue Vergleichung einer Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften, auf Darstellung der beiden Chloroplatinate, Dichromate, Pikrate und der Verbindungen mit Silbernitrat. Wenn nämlich die Base in heiſsem Wasser verteilt und dann eine verdünnte neutrale Lösung von Silbernitrat zugesetzt wird, so scheiden sich beim Erkalten weiſse und nur in geringem Maſse lichtempfindliche Nadeln aus, welche im Wasserbade schmelzen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysiert, sich nach der Formel $(C_9H_7N)_2AgNO_3$ zusammengesetzt zeigen. Die Vff. resümieren ihre Meinung dahin, daſs Steinkohlenteerchinolin mit Cinchoninchinolin vollkommen identisch sei, wenn es ihnen auch noch nicht gelungen ist, aus ersterem das Cyanin herzustellen. (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas **1.** 1—17; Arch. Pharm. [3.] **20.** 618—19.)

A. C. Oudemans, *Gesetzmäſsigkeiten in der Änderung des spezifischen Rotationsvermögens der Alkaloide unter dem Einflusse von Säuren.* Aus einer Reihe von Untersuchungen, welche Vf. mit den zweisäurigen Basen Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sowie mit den einsäurigen Basen Chinamin und Conchinamin angestellt hat, glaubte derselbe, die Existenz gewisser, allgemein gültiger Gesetzmäſsigkeiten entnehmen zu dürfen. Hiernach ist das spezifische Drehungsvermögen der Salze einsäuriger Alkaloide unabhängig von dem chemischen Charakter der Säure und daher bei allen Salzen des betreffenden Alkaloids gleich. Dagegen bei den zweisäurigen Basen, welche zwei Reihen von Salzen bilden, zeigt jede dieser Reihen ein besonderes Drehungsvermögen und zwar ist dasselbe kleiner bei den basischen und gröſser bei den neutralen Salzen. Endlich scheint innerhalb jeder einzelner dieser beiden Reihen das Drehungsvermögen für alle Salze der nämlichen Basis das gleiche und auch hier unabhängig von der Art der Säure zu sein. (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas **1.** 18—40; Arch. Pharm. [3.] **20.** 619.)

L. Rügheimer, *Künstliches Piperin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1390—91. 26. [12.] Juni. Kiel.)

Paul Friedländer und **Arthur Weinberg,** Über das *Carbostyril.* III. Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. **15.** 1421—25. 26. [17.] Juni. München.)

E. v. Gerichten und **Hugo Schrötter,** Über *Morphin und Codeïn.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1484—88. 10. Juli. [27. Juni.] Erlangen.)

C. Forst und **Chr. Böhringer,** Über *Hydrochinidin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1656 bis 1659. 24. [9.] Juli. Mailand.)

C. Forst und **Chr. Böhringer,** Über *Chitenidin.* I. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 1659—61. 24. [13.] Juii.)

E. Baumann, *Zur Kenntnis der Phenylmercaptursäure, des Cystins und des Serins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1731—35. 24. [15.] Juli. Berlin.)

A. Rollett, Über die als *Acidalbumine und Alkalialbuminate bezeichneten Eiweiſsderivate.* Rührt man in dialysiertes, durch Eindampfen im Luftstrome bei 38—40° C. bis zum spezifischen Gewichte 1,0519 konzentriertes Blutserum allmählich kleine Mengen konzentrierter Schwefelsäure ein, so wird bei einem gewissen Säurezusatze die ganze Lösung zu einer steifen Gallerte. Ähnlich wie Schwefelsäure wirkt auch Salzsäure, Salpetersäure und Phosphor-

säure. Die Gallerte schmilzt beim Erhitzen für sich oder nach geringem Wasserzusatze und gelatiniert beim Erkalten wieder. Durch Verdampfen oder Ausfrieren bis zum spezifischen Gewichte 1,052—1,0815 konzentriertes, vorher nicht dialysiertes Serum giebt dieselben Gallerten; beim Zusatze der Säure tritt reichliche Kohlensäureentwickelung auf. Dieselben Gallerten entstehen auch, wenn man dialysiertes oder nicht dialysiertes Serum von der angegebenen Konzentration in den Innenraum eines Dialysators bringt und diesen auf schwachen Säurelösungen schwimmen läfst. Die angewendeten Säuren hatten folgende spezifische Gewichte: Schwefelsäure 1,0067, Salzsäure 1,0065, Salpetersäure 1,0066, Phosphorsäure 1,0103. Läfst man die Gallerten, nachdem sie sich gebildet, im Dialysator stehen, so trüben sie sich allmählich. An destilliertes Wasser geben sie im Dialysator Säure ab, beim Erwärmen schmelzen sie, in viel Wasser lösen sie sich vollständig auf; die leicht trüben Lösungen geben beim vorsichtigen Neutralisieren durch verdünnte Natronlauge Niederschläge, ebenso mit Säuren. Auch aus Blutserum von gewöhnlicher Konzentration kann eine in der Hitze schmelzende Gallerte erhalten werden, wenn man allmählich soviel Säure zusetzt, dafs die Lösung beim Erhitzen nicht mehr gerinnt. Die Bindung der Säure durch das Albumin erfolgt, wie Vf. durch die Tropäolinreaktion zeigt, unmittelbar beim Einbringen in die Eiweifslösung. Vf. schlägt vor, das durch die Säure veränderte Eiweifs *Albuminid* zu nennen. Ebenso wie durch Säuren entstehen auch durch Alkalien Gallerten, und zwar sowohl beim Eintragen starker Laugen in das Serum, als auch durch Dialyse in derselben Weise, wie bei den Säuren; auch diese Gallerten schmelzen beim Erwärmen und erstarren beim Erkalten. (Wiener Sitzungsber. **84.** 332; Med. C.-Bl. **20.** 661—62. 16. Sept.)

Ad. Renard, Über die *Destillationsprodukte des Kolophoniums.* (S. 502.) Das Destillat, welches zwischen dem Hepten (103—106°) und den Terebenthenen (156—170°) übergeht, ist an Menge gering. Durch Verarbeitung grofser Quantitäten rohen Öles konnte ein Kohlenwasserstoff daraus isoliert werden, welcher sich als ein höheres Homologes des Heptens erwies, bei 129—132° destillierte und nach gehöriger Reinigung bei der Analyse die Formel C_8H_{14} ergab, welche durch Bestimmung der Dampfdichte (gef. 4,04, ber. 3,87) verifiziert wurde. Der Vf. nennt diesen Kohlenwasserstoff *Octen*; derselbe ist löslich in Alkohol und Äther; seine Dichte ist 0,8158 bei +20°; über Quecksilber in einer Röhre mit Sauerstoff abgesperrt, absorbiert er diesen rasch. Er ist ohne Einwirkung auf ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat; mit Brom reagiert er heftig unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Läfst man ihn tropfenweise in überschüssiges Brom fallen, so erhält man nach 24 Stunden ein Produkt, welches nach dem Waschen mit Natron und Behandlung mit Äther Krystalle eines Tribromderivates, $C_8H_{11}Br_3$, giebt, das bei 246° schmilzt und in Äther sehr wenig löslich ist. Der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene flüssige Anteil hat dieselbe Zusammensetzung. Er bildet ein schweres, orangerot gefärbtes Öl, auf welches Brom nicht mehr einwirkt, selbst nicht nach mehrtägiger Einwirkung des Sonnenlichtes. Ein Dibromid, $C_8H_{14}Br_2$, erhält man, wenn man eine ätherische Lösung von Brom vorsichtig zu einer ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffes hinzusetzt. Dasselbe ist flüssig, aber sehr unbeständig und zersetzt sich schon beim Abdampfen seiner Lösung. Deshalb konnte die Zusammensetzung auch nur durch die Menge des verbrauchten Broms bestimmt werden.

Konzentrierte Salpetersäure wirkt auf das Octen sehr heftig ein; eine Säure von 1,15 spez. Gewicht dagegen beginnt erst gegen 80° zu wirken. Es entwickeln sich keine nitrosen Dämpfe, sondern nur Kohlensäure, während harzige Substanzen entstehen, welche man durch Anwendung einer stärkeren Säure lösen kann.

Die Lösung erstarrt nach dem Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche hauptsächlich aus Oxalsäure und Bernsteinsäure besteht.

Mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhitzt sich das Octen unter Polymerisation, ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Mit Salzsäure endlich bräunt sich der Kohlenwasserstoff stark, ohne ein bestimmtes Chlorhydrat zu geben. (C. r. **95.** 141—42. 17.*] Juli.)

Ad. Renard, Über die *Destillationsprodukte des Kolophoniums.* In seiner ersten Mitteilung (S. 301) hat der Vf. aus dem Harzöle einen Kohlenwasserstoff abgeschieden, welcher bei 150° siedet und durch gewöhnliche Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Diesem gab er die Formel $C_{10}H_{18}$. Weitere Untersuchungen mit neuen Mengen Harzöl haben gezeigt, dafs die Zusammensetzung des Körpers nicht konstant ist und dafs er aus einem Gemenge eines Kohlenwasserstoffes, C_9H_{18}, mit einer kleinen Quantität eines Kohlenwasserstoffes aus der aromatischen Reihe besteht. Dies wurde durch die Auffindung der beiden niedrigen Homologen C_8H_{16} und C_7H_{14} bestätigt, welche den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bilden. Unterwirft man die ganze Reihe der rohen Kohlenwasserstoffe, welche zwischen 90° und 160° sieden, der Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure, indem man Sorge trägt, dafs bei den letzten Behandlungen ein mindestens gleiches Volum Säure angewendet und von Zeit zu Zeit das aufschwimmende Öl abdestilliert wird, um

die polymerisierten Produkte zu eliminieren, so erhält man ein leichtes, durch gewöhnliche Schwefelsäure vollkommen unangreifbares Öl, welches nach dem Waschen mit Natron bei der fraktionierten Destillation sehr glatt drei verschiedene, bei 96°, resp. 120° und 150° siedende Produkte giebt, die aus Gemengen eines Kohlenwasserstoffes der Reihe C_nH_{2n} mit einer kleinen Menge eines aromatischen Kohlenwasserstoffes bestehen. Die bei 96° siedende Fraktion enthält einen Kohlenwasserstoff C_7H_{14} und Toluol, das man trennen kann, wenn man das Gemenge in der Kälte zwei- oder dreimal mit etwa $^1/_5$ seines Volums rauchender Schwefelsäure behandelt. Die saure, mit Wasser verdünnte und mit Bariumcarbonat gesättigte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Krystalle von toluolschwefligsaurem Barium, $(C_7H_7SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Der hierbei resultierende Kohlenwasserstoff ist für dieselbe Säure unangreifbar: beim Erhitzen entwickelt er etwas schweflige Säure, aber nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine schwarze, harzige, unlösliche Masse ab, und die mit Bariumcarbonat gesättigte Flüssigkeit giebt nach dem Abdampfen keine Krystalle jenes Salzes. Mit Natron gewaschen, rektifiziert und über Natrium fraktioniert erhält man ein Produkt von der Zusammensetzung C_7H_{14}, welche Formel durch die Bestimmung der Dampfdichte 3,48 (ber. 3,44) verifiziert wurde. Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei 95—98°; spez. Gewicht 0,742 bei +20°; er ist löslich in Alkohol und Äther; Chlorwasserstoffgas ist ohne Einwirkung. Er reagiert nicht auf das polarisierte Licht; in zerstreutem Lichte löst sich Brom darin auf, ohne ein Additionsprodukt zu geben, und die Flüssigkeit bleibt rot gefärbt; im Sonnenlichte aber entfärbt sich die Mischung unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,36 wirkt selbst beim Sieden fast gar nicht darauf ein; rauchende Salpetersäure aber giebt unter Entwickelung roter Dämpfe verschiedene Produkte, welche noch zu untersuchen sind.

Die zweite Fraktion des Öles, welche bei 120° siedet und durch gewöhnliche Schwefelsäure nicht angreifbar ist, besteht aus einem Gemenge eines Kohlenwasserstoffes C_8H_{16} mit Xylol. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure wird letzteres in ähnlicher Weise unter Bildung von xylolschwefliger Säure beseitigt, welche als ihr Barytsalz, $(C_8H_9SO_3)_2Ba + 2H_2O$, erhalten werden kann. Der mit Natron gewaschene und mehrmals über Natrium rektifizierte Kohlenwasserstoff ergab bei der Analyse die obige Formel; Dampfdichte 3,97 (ber. 3,94); er siedet bei 120—123°; spez. Gew. 0,764 bei 19°. Seine Eigenschaften sind dieselben, wie die des vorhergehenden.

Die dritte Fraktion enthält einen Kohlenwasserstoff C_9H_{18}, gemengt mit Cymol und Cumol, welches letztere wiederum durch rauchende Schwefelsäure beseitigt werden kann. Die Analyse des gewaschenen und rektifizierten Kohlenwasserstoffes stimmt mit obiger Formel. Die Dampfdichte ist 4,48 (ber. 4,43); Siedepunkt 147—150°, spez. Gew. 0,787 bei +20°. In seinen Eigenschaften gleicht er den beiden vorigen. (C. r. **95**. 245—47. [31.*] Juli.)

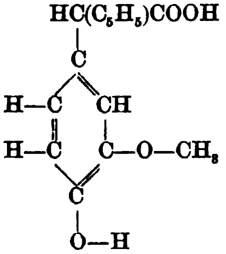
F. Beilstein und **E. Wiegand**, Über *Angelikaöl*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1741—42. 24. [15.] Juli. St. Petersburg.)

C. Loring Jackson und **A. E. Mencke**, Über *einige Substanzen aus der Curcumawurzel*. 1. *Curcumin*. Die Vff. beschreiben die Darstellung und Reinigung des Curcumins, dessen Zusammensetzung, $C_{14}H_{14}O_4$, und Eigenschaften. Zwei Kaliumsalze wurden dargestellt:

$$K_2C_{14}H_{12}O_4 \quad \text{und} \quad KC_{14}H_{13}O_4;$$

ferner der p-Brombenzylester: $C_{14}H_{13}(C_7H_6Br)O_4$.

Als Hauptresultate ergaben sich folgende: die Formel des Curcumins ist $C_{14}H_{14}O_4$, was sowohl durch die Analyse des Curcumins selbst als durch die der genannten Verbindungen bewiesen wurde. Es ist eine Phenolcarboxylsäure, was sich aus dem Studium der Salze ergiebt. Die Gegenwart von Carboxyl folgt aus seiner Fähigkeit, Kohlensäure aus alkalischen Carbonaten auszutreiben, und aus der Zersetzung seines Diäthylesters durch Kochen mit Kaliumhydrat. Es enthält die Vanillingruppe, und seine rationelle Formel mufs demnach, wie das nebenstehende Schema zeigt, geschrieben werden. Die Vff. sind jetzt mit dem Studium der Gruppe C_6H_5 beschäftigt und wollen ihre Untersuchungen auch auf das Rosocyanin und das Curcumaöl ausdehnen. (Chem. N. **46**. 61—63 und 70—72; Amer. Journ. **4**. 77—91.)



4. Organische Chemie.

Lecoq de Boisbaudran, *Abscheidung des Galliums.* (Forts. von S. 646). In dieser Abhandlung beschreibt Vf. die Abscheidung des Galliums von Uran und von Blei. (C. r. **95.** 503—6. [18.*] Sept.)

Hans v. Jüptner, *Haswell's Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers.* Diese Probe beruht darauf, dafs Quecksilberchlorür bei Gegenwart einiger Tropfen Zinnchlorid durch Übermangansäure rasch in lösliches Quecksilberchlorid übergeführt wird, wobei die gegen Schlufs der Reaktion eintretende Klärung der Flüssigkeit auf das nahende Ende aufmerksam macht, welches dann durch das Stehenbleiben einer schwachen Rosafärbung scharf gekennzeichnet wird.

Man versetzt die abpipettierte Quecksilberchlorürlösung mit gleichfalls abgemessener, auf den Permanganattiter gestellter und mit Schwefelsäure angesäuerter Eisenvitriollösung im Überschusse, macht mit reiner Kalilauge stark alkalisch und digeriert die schwarzbraune Fällung einige Sekunden unter Umschwenken des Gefäfses, säuert alsdann mit mäfsig konzentrierter Salzsäure in grofsem Überschusse an und schüttelt so lange, bis die verbleibende Fällung von Quecksilberchlorür rein weifs erscheint, was bei genügendem Schwefelsäurezusatze nach einigen Minuten eintritt:

$$(2HgCl_2 + 2FeO + 2KHO = Hg_2Cl_2 + Fe_2O_3 + KCl + H_2O).$$

Das noch überschüssige Eisenoxydul wird nun sofort, ohne zu filtrieren, durch den Permanganattiter oxydiert, wobei die Endreaktion durch eine pfirsichblütrote Färbung der milchigen Flüssigkeit bei einigem Stehen sehr scharf angezeigt wird. Nachdem man den Verbrauch an Permanganat notiert hat, um den Stand der Titrierflüssigkeit für die Titrierung des Quecksilbers zu erfahren, setzte man einige Tropfen Zinnchloridlösung hinzu, dann Chamäleonlösung bis zur schwachen Rosafärbung, wobei die Flüssigkeit sich gegen Ende klärt:

$$(Hg_2Cl_2 + SnCl_4 + Fe_2O_3,3SO_3 + 3HCl = 2HgCl_2 + SnCl_4 + 2(FeSO_4) + H_2SO_4).$$

Es läuft dabei die Rückbildung des Quecksilberchlorides mit der Oxydation des hierbei gebildeten Eisenoxyduls durch den Sauerstoff des Chamäleons parallel, indem in der zweiten Formel dieselbe Menge Eisenoxydul durch die Chamäleonlösung zu Eisenoxyd oxydiert wird, welche in der ersten Formel durch Reduktion des Quecksilberchlorides zu Chlorür in Eisenoxyd übergeführt wurde. Das Zinnchlorid spielt dabei nur die Rolle des Überträgers und vermag allein nicht Calomel in Sublimat umzuwandeln. Es entspricht also nach den obigen Gleichungen 1 Atom Eisen oder $^1/_{10}$ Molekül Kaliumpermanganat 1 Atom Quecksilber. Die Zinnchloridlösung mufs frei von Chlorür und Chlor sein und wird erhalten durch Auflösen von reinem Zinn in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, Aufkochen bis zum völligen Entweichen des Chlors, Fällen der Lösung mit kohlensaurem Natron und Wiederlösen des Zinnoxydhydrates in Salzsäure. Die mäfsig konzentrierte Lösung mufs durch einen Tropfen Chamäleontiter mindestens drei Minuten bleibend rosa gefärbt werden.

Bei der Titration wirken nur Metalle der sechsten Gruppe und Kupfer störend; bei deren Anwesenheit fällt man die Lösung mit freies Ätzkali enthaltendem Schwefelnatrium, digeriert in der Wärme, filtriert, fällt das Quecksilber durch Zusatz von Chlorammonium als Sulfuret, filtriert und löst dasselbe in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Kupfer stört, in gröfserer Menge vorhanden, durch seine Farbe und wird am besten durch Behandlung der Sulfurete mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure entfernt. Zur Untersuchung von Zinnober wird derselbe mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zur Lösung gebracht, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, mit Salzsäure befeuchtet, in Wasser gelöst, filtriert und auf ein bestimmtes Volum verdünnt, dann ein abgemessener Teil der Flüssigkeit wie oben behandelt. (Österr. Ztschr. **30.** 287—88; B.-H.-Ztg. **41.** 370—71.)

B. Tollens, Über *ammoniakalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyd.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1635—39. 24. [10.] Juli.)

E. Salkowski, Über die *Aldehydreaktion mit ammoniakalischer Silberlösung.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1738—39. 24. [15.] Juli.)

Sigmund Lustgarten, Über den *Nachweis von Jodoform, Naphtol und Chloroform in tierischen Flüssigkeiten und Organen.*

1. *Jodoform.* Zur Erkennung des Jodoforms dienten bis jetzt zwei ihm charakteristische Eigenschaften: erstens sein Geruch, und zweitens die ihm eigentümlichen, sechsstrahligen Sternen ähnlichen Krystalle. Was ersteren betrifft, so ist derselbe in der That

so charakteristisch und penetrant, dafs man auf diese Weise, die Abwesenheit anderer Riechstoffe vorausgesetzt, so minimale Spuren, wie es kaum auf andere Art möglich ist, erkennen kann. Die hierzu nötige Bedingung, das vollständige Fehlen seinen Geruch störender oder deckender Substanzen, ist aber nicht immer zu erfüllen, speziell nicht, wenn es sich, wie Vf. es zu thun beabsichtigte, um den Nachweis von Jodoform in tierischen Flüssigkeiten und Organen, wie Harn, Blut, Gehirn etc., handelt. Man bekommt in diesen Fällen immer sehr unangenehm durchdringend riechende Destillate, die die Erkennung selbst beträchtlicherer Mengen Jodoform durch den Geruch vollständig unmöglich machen. Verläfslicher, aber auch nicht sicher, ist der mikroskopische Nachweis von Jodoformkrystallen, denn unter nicht näher gekannten Umständen, unter anderem häufig beim Verdampfen der ätherischen Ausschüttelungen der jodoformhaltigen Destillate, wird die typische Krystallisation des Jodoforms gehindert, und man findet in diesen Fällen statt der hübschen Sterne teils amorphe, teils undeutlich krystallinische Massen, die nicht mit Sicherheit als Jodoform angesprochen werden können.

In folgendem soll nun über eine neue Jodoformreaktion berichtet werden.

Trägt man nämlich zu einer auf dem Wasserbade oder im Paraffinbade bei 120° C. erhitzten Lösung von 20 g Phenol und 40 g Ätznatron in 70 ccm Wasser Jodoform in kleinen Mengen ein, so tritt sehr bald Rotfärbung der Flüssigkeit ein, und das eingebrachte Jodoform verschwindet. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis ca. 60 g Jodoform verbraucht sind, was einige Tage dauert, etwas kürzere Zeit, wenn im Paraffinbade erhitzt wird, säuert dann den Kolbeninhalt mit Salzsäure stark an und destilliert dann mit Wasserdämpfen. Es gehen überschüssiges Phenol und wahrscheinlich salicylige Säure und Paroxybenzaldehyd über. Im Kolben bleibt ein in der Wärme weiches, schwarzbraunes, nach dem Erkalten sprödes rotbraunes Harz zurück, das sich nicht in kaltem, sehr wenig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol mit gelblicher und in Alkalien mit schön karminroter Farbe löst, welche letztere durch einen geringen Überschufs von Säure sogleich verschwindet, um beim Abstumpfen derselben wieder zum Vorschein zu kommen. Die alkalische Lösung wird durch Ferridcyankalium tief dunkelrot gefärbt. Vf. hat dieses Reaktionsprodukt, da es sich ihm nur um die Anwendung dieser Reaktion zum Nachweise von Jodoform handelte, nicht näher untersucht; es dürfte aber, da der Vorgang analog der Einwirkung von Phenolalkali auf Chloroform ist, keinem Zweifel unterliegen, dafs dasselbe aus Rosolsäure und ihr nahestehenden Körpern besteht.

Die Einwirkung von Chloroform auf Phenolalkali hat zuerst Guareschi (1872) beobachtet und dasselbe zum Nachweise von Phenol angegeben, nicht ganz mit recht, denn Resorcin gibt unter denselben Bedingungen wie Phenol dieselbe Reaktion. Später haben bekanntlich Reimer und Tiemann (1876) diesen Vorgang zur Methode für die Darstellung von Rosolsäure und aromatischen Aldehyden erhoben. Von ihnen rühren auch die oben angegebenen Mengenverhältnisse von Phenol, Ätznatron und Wasser her.

Um die Reaktion im kleinen auszuführen, bringt man auf den Boden einer kurzen Reagencröhre etwas Phenolalkali, nur sehr wenig, weil Phenolalkali beim Erwärmen sich bräunt und dadurch eine später auftretende geringe Rotfärbung nicht deutlich erkannt werden könnte, fügt 1—3 Tropfen einer alkoholischen Jodoformlösung zu und erwärmt vorsichtig über einer kleinen Flamme. Nach wenigen Sekunden tritt am Boden der Eprouvette ein roter Beschlag auf, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit karminroter Farbe löst.

Es ist für die Empfindlichkeit der Reaktion von Wichtigkeit, obige Vorschriften genau einzuhalten. Der Grund für die geringe Menge des anzuwendenden Phenolalkalis ist bereits angegeben. Wendet man andererseits eine beträchtliche Menge alkoholischer Jodoformlösung an, so dauert das Vertreiben des Alkohols, das nötig ist, damit die erforderliche Temperatur eintrete, so lange, dafs ein verhältnismäfsig grofser Teil des Jodoforms sich zu verflüchtigen Gelegenheit hat. Aus letzterem Grunde erweist sich auch das Erwärmen im Wasserbade für unzweckmäfsig, da dabei die Erwärmung zu langsam fortschreitet. Wird dagegen die Reaktion in der oben angegebenen Weise vorgenommen, so läfst sie an Empfindlichkeit kaum etwas zu wünschen übrig, so zwar, dafs die Menge Jodoform, die in einem Tropfen einer einprozentigen alkoholischen Lösung enthalten ist, circa 0,2—0,3 Milligramme, noch eine intensive Rotfärbung hervorbringt. Wird Äther zur Lösung des Jodoforms angewendet, so büfst die Reaktion an Empfindlichkeit ein. Da es von vornherein nicht unmöglich erschien, dafs Jodoform, das in der letzten Zeit in der medizinischen und chirurgischen Praxis häufig angewendet wird, analog dem Chloroform im Blute und Harne erscheine, so hat Verf. die Bedingungen des Nachweises desselben in diesen Flüssigkeiten einer Untersuchung unterzogen.

Was den Harn betrifft, so wurde derselbe, nachdem er mit einer bestimmten Menge Jodoform in ätherischer Lösung versetzt worden war, ohne weiteren Zusatz mit Wasserdämpfen überdestilliert, bis circa 50 ccm. übergegangen waren, was bei den angewendeten

geringen Jodoformmengen vollkommen genügt. Nachdem noch das Kühlrohr nachgewaschen worden war, wurde das neutral reagierende Destillat mit etwas Kalilauge versetzt und in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wurde in einer Glasschale bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockene gebracht, der Rückstand mit wenigen Tropfen absoluten Alkohols gelöst und mit dieser Lösung die Reaktion vorgenommen. Es gelingt auf diese Weise leicht, 2—3 Milligramme Jodoform in einer beliebig grofsen Harnmenge nachzuweisen. Das Versetzen des Destillats mit Kalilauge ist unerläfslich, denn es scheint dadurch einer oder mehreren die Reaktion störenden Substanzen der Übergang in den Äther unmöglich gemacht zu werden. Wurde es unterlassen oder das Destillat angesäuert, so gelang es nie, eine deutliche Reaktion zu erhalten.

Um Jodoform im Blute nachzuweisen, wurde dasfelbe, nachdem es mit dem zweifachen Volum Wassers verdünnt worden war, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen überdestilliert. Der Zusatz von Kalilauge wurde vorgenommen, um die Gerinnung des Blutes hintanzuhalten, denn es hatte sich herausgestellt, dafs aus vollständig oder unvollständig koagulierendem Blute, letzteres nach dem Versetzen desselben mit kohlensaurem Natron, die übergegangene Jodoformmenge beträchtlich geringer als die zugesetzte war, offenbar dadurch, dafs dasselbe teilweise durch die Eiweifskoagula eingeschlossen und am Sublimieren gehindert wurde. Das Destillat wurde wie oben behandelt, nur mit dem Unterschiede, dafs die ätherische Ausschüttelung, nach dem Ablassen der alkalischen wässerigen Lösung, noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, um mitübergegangene Aminbasen in derselben zu fixieren. Die untere Grenze der auf diese Weise im Blute nachweisbaren Jodoformmenge beträgt 4—5 Milligramme.

Bei dieser Gelegenheit ist zu erwähnen, dafs Verf. sowohl im Harne von mit Jodoform behandelten Menschen, von denen einzelne die Erscheinungen hochgradiger Jodoformintoxikation darboten, als auch im Blute von durch Einbringung von Jodoform in die Bauchhöhle vergifteter, aber noch lebender Hunde, letzteres gelegentlich einer von dem Verf. und Mikulicz gemeinschaftlich begonnenen Arbeit über Jodoformintoxikation, nach Jodoform gesucht hat, aber immer mit negativem Erfolg.

Bei Anstellung der Reaktion kann das Phenol, und zwar ohne ihrer Empfindlichkeit Eintrag zu thun, durch Resorcin ersetzt werden, dagegen nicht durch die Isomeren desselben, Hydrochinon und Brenzkatechin. Letzteres Faktum ist, wenn man ferner bedenkt, dafs Barth und Schreder das Entstehen von Resorcin beim Schmelzen von Phenol mit Natron nachgewiesen haben, sehr merkwürdig, und dürfte die nähere Untersuchung desselben weitere Aufschlüsse über die Konstitution der als Phenolalkali und Chloroform dargestellten Rosolsäuren ergeben. Was die aus Rosanilinen dargestellten betrifft, so ist in ihnen, da für Rosaniline nach E. und O. Fischer die Parastellung einer NH_2-Gruppe in bezug auf CH_3 statthat, auch das Vorhandensein einer Parastellung anzunehmen. Das Verhalten von Resorcin zu Chloro- und Jodoform bei Gegenwart von Alkali ist auch für den Fall, als man sich zum Nachweise von Phenol der Guareschi'schen Reaktion bedienen wollte, zur Kenntnis zu nehmen.

Weitere Versuche, statt des Phenols andere Körper aus der aromatischen Reihe, wie Pyrogallussäure, Salicyl-Benzoe-Paraoxybenzoesäure in die Reaktion einzuführen, haben, wie gröfstenteils vorherzusehen war, zu keinem Resultate geführt.

2. *Naphtol.* Löst man α- oder β-Naphtol in starker Kalilauge, setzt zur Lösung Chloroform und erwärmt auf circa 50° C., so erhält man eine prächtig berlinerblaue Flüssigkeit, deren Farbe aber leider nicht beständig ist, indem sie schon beim Stehen an der Luft in blaugrün, grün, grünbraun und endlich in braun übergeht. Die Zeit, die hierzu nötig ist, schwankt bei gewöhnlicher Temperatur, je nach der Menge des angewandten Naphtols und Chloroforms von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden, in der Wärme vollzieht es sich immer in sehr kurzer Zeit, ebenso bei der Anwendung selbst sehr gelinder Oxydations- und Reduktionsmittel. Mit Säuren gibt die blaue Lösung einen ziegelroten Niederschlag. Bereits nachdem Verf. im Besitze obiger Reaktion war, berichteten Rousseau (S. 178) und Kauffmann (Ber. Chem. Ges., **15**. 804) über durch eben dieselbe erhaltene Produkte, einen zweisäuerigen Alkohol und β-Naphtolaldehyd, was Verf. veranlafste, seine Versuche, die hierbei entstehenden Körper zu isolieren, aufzugeben. Sowohl Rousseau als auch Kauffmann haben das Auftreten der blauen Farbe beobachtet, aber demselben keine weitere Beachtung geschenkt, während gerade dieses als sehr empfindliche Reaktion auf Naphtol und Chloroform zu benutzen ist. Schon ein Paar Zehntel Milligramme Naphtol geben auf einem Uhrglas, in etwas konzentrierter Kalilauge gelöst, gelinde erwärmt und mit einem Tropfen Chloroform versetzt eine deutliche berlinerblaue Färbung. Das Chloroform kann in diesem Falle zweckmäfsig durch einige Chlorohydratkrystalle ersetzt werden, indem das sich aus denselben bildende Chloroform sich in Form sehr kleiner Tröpfchen ausscheidet und infolge dessen eine verhältnismäfsig grofse Oberfläche der Einwirkung darbietet.

Zum Nachweise von Naphtol im Harne dürfte diese Reaktion schon insofern willkommen sein, als man ohne sie dasselbe aus dem Harne darstellen, durch Umkrystallisieren reinigen und eine Schmelzpunktbestimmung machen mufs, was die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen Naphtols voraussetzt und aufserdem viel zeitraubender ist.

Zum Zwecke des Nachweises wurde der Harn nach Zusatz einer bestimmten Menge β-Naphtol mit Salzsäure stark angesäuert und ungefähr die Hälfte derselben mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt, der Rückstand in Kalilauge gelöst und die Reaktion in obiger Weise angestellt. Da die alkalische Lösung immer bräunlich gefärbt ist, so ist mitunter die auftretende Farbe mehr grün. Ganz ähnlich verfährt man beim Nachweise des Naphtols im Retortenrückstand, nur mit dem Unterschied, dafs, da in den Äther viel Farbstoff übergeht, der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung früher entfärbt werden mufs. Dies geschieht am besten, indem man denselben in Alkohol löst, mit wenig Tierkohle versetzt, gelinde erwärmt und filtriert, das Filtrat zur Trockene bringt und dann wie oben verfährt. Obwohl Tierkohle die alkoholische Lösung besser in der Kälte entfärbt, so ist doch das Erwärmen zu empfehlen, weil sonst, wie Verf. beobachtet hat, bei Anwesenheit nur geringer Mengen Naphtol, einem dasselbe dadurch, dafs es von der Tierkohle vollständig zurückgehalten wird, vollständig entgehen könnte.

Nach der auf diese Weise vorgenommenen Entfärbung gelingt die Reaktion in der Regel sehr schön, und Verf. würde erstere deshalb auch bei der Untersuchung des Destillates empfehlen. Es scheint, dafs durch die Tierkohle aufser Farbstoffen noch gewisse, die Reaktion störende Körper, wie Phenol und Kresol, die normaler Weise immer in geringer Menge im Harne erscheinen, zurückgehalten werden.

Der Zusatz von Naphtol zum Harne geschah in Form von naphtolschwefelsaurem Kali. Die in demselben noch nachgewiesene Menge Naphtol beträgt 0,016 g, entsprechend 0,032 g naphtolschwefelsaurem Kali, was vollständig genügt, da Naphtol, wie J. MAUTHNER gezeigt hat, sehr schnell resorbiert wird und schon nach wenigen Stunden die Menge der Ätherschwefelsäuren im Harne beträchtlich steigert.

3. *Chloroform.* Es ist klar, dafs die auftretende Blaufärbung beim Aufeinanderwirken von Naphtol, Alkali und Chloroform auch zum Nachweise des letzteren dienen kann. Als Verf. wenige Kubikzentimeter des Destillates eines Gehirnes, das von einem in der Chloroformnarkose verstorbenen Menschen herrührte, mit einer gelinde erwärmten Lösung von Naphtol in Kalilauge zusammenbrachte, so trat eine sehr gut wahrnehmbare Blaufärbung der Flüssigkeit ein, die bald verschwand, um auf neuerlichen Zusatz von Destillat wieder vorübergehend zu erscheinen. Die Anwesenheit von Chloroform war in diesem Falle durch andere Reaktionen ganz sichergestellt worden. (Sitzungsber. der Wien. Akad. d. Wiss. **85**, II. Abt. Maiheft [4*] Mai, Wien).

Th. Chandelon, Über die *volumetrische Bestimmung des Phenols.* Vf. beschreibt die Bestimmung des Phenols durch eine titrierte Lösung von Kaliumhypobromit. Letztere wird dargestellt, indem man 14—15 g durch Alkohol gereinigtes Ätzkali in 1 l Wasser auflöst und dann in kleinen Mengen unter Umrühren etwa 10 g Brom hinzufügt. Man erhält eine goldgelbe Flüssigkeit, welche man mit Wasser verdünnt, so dafs 50 ccm genau 10 ccm einer normalen Phenollösung von 10,5 p. c., d. h. 0,05 g reinem Phenol entsprechen. Die Flüssigkeit mufs in Flaschen aus schwarzem Glase an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Die Bestimmung geschieht folgendermafsen:

Man giefst 50 ccm der Hypobromitlösung in ein Becherglas und läfst die Phenollösung aus einer Bürette hineinfliefsen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Jetzt braucht man nur noch einige Tropfen Phenollösung hinzuzufügen, damit die Mischung ihre Eigenschaft verliert, einen Tropfen Jodstärkelösung auf einer Porzellanplatte zu bläuen. Man erhält den Gehalt in Prozenten direkt, wenn man 5 durch die Zahl der Kubikzentimeter dividiert. Hat man a Kubikzentimeter verbraucht, so ist $a : 0{,}05 = 100 : x$, woraus $x = \frac{5}{a}$. Vf. benutzt diese Methode mit Vorteil zur Bestimmung des Phenols im Harn, sowie in den LISTER'schen Verbandstoffen. (Bull. Par. **37**. 69—77. 20. Juli. [29. Mai.] Lüttich.)

J. Munier, *Zur Butterprüfung.* Der Vf. hat nach der von E. REICHERT (**79**. 149) modifizierten HEHNER'schen Methode eine Reihe von Butteruntersuchungen ausgeführt, so dafs vom Oktoher 1880 bis Februar 1882 in jedem Monate verschiedene Buttersorten von bekanntem Ursprunge analysiert wurden. Hierbei hat sich ergeben, dafs der Gehalt ian flüchtigen Fettsäuren im Laufe des Jahres regelmäfsigen Schwankungen unterworfen st. Ihre Menge ist im Oktober, November, Dezember, Januar am niedrigsten, im Februar tritt plötzlich eine sehr merkliche Steigerung ein, welche ungefähr bis August anhält, worauf wieder Verminderung folgt. Die niedrigsten Zahlen bleiben beträchtlich hinter der von REICHERT u. a. festgestellten Grenze (12,5—14 ccm einer $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge für gute Butter) zurück. In vielen Fällen wurde 11—11,9, ja in einigen

Fällen selbst 10,4—10,5 ccm gefunden. Eine solche Butter wurde, wenn man jene Grenze als die niedrigste festhalten sollte, schon als mit ca. 25 p. c. fremdem Fette verfälscht anzusehen sein. Um keinen zu groſsen Spielraum für die Verfälschung offen zu lassen, muſs man für die verschiedenen Monate verschiedene untere Grenzen ansetzen. August bis Oktober 11 ccm, Oktober bis März 10,0 ccm, März bis Mai 12,1 ccm, Mai bis August 12,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge. Diese Schwankungen scheinen mit der Laktationsperiode in Zusammenhang zu stehen. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 394—98. Juli. [Februar.] Amsterdam.)

F. Allihn, Über das *Reduktionsvermögen des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung.* Nach den durch Soxhlet (**78.** 118) über das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung ausgeführten Untersuchungen, welche durch die Arbeiten von Maerker (**78.** 584), Ulbricht (**78.** 393) und dem Vf. (J. pr. Chem. **22.** 46) bestätigt worden sind, muſs es als erwiesen angesehen werden, daſs dasselbe nicht, wie man früher annahm, ein konstantes ist, sondern von der Konzentration und dem relativen Kupferüberschusse abhängt. Es ist im allgemeinen um so höher, je stärker die Konzentration, und je gröſser der relative Kupferüberschuſs ist. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daſs dieser Satz zunächst nur für die nach Fehling'scher Vorschrift oder nach ähnlichen Vorschriften hergestellten Lösungen gilt. Degener giebt in seiner Arbeit „Über das Reduktionsvermögen der Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösungen“ (**81.** 470) an, daſs er bei Benutzung einer anderen alkalischen Kupferflüssigkeit ein konstantes Reduktionsverhältnis erhalten habe. Vf. hat diese Angaben durch Versuche, auf deren Einzelheiten hierdurch verwiesen sei, geprüft und ist zu dem Ergebnisse gekommen, daſs auch bei Anwendung der Degener'schen Lösung unter Einhaltung der von ihm gegebenen Normen kein konstantes Reduktionsverhältnis erzielt werden kann. Auch hier ist das Reduktionsverhältnis um so höher, je gröſser der relative Kupferüberschuſs ist. Da hiernach die Degener'sche Lösung somit keinen besonderen Vorteil gegenüber der Fehling'schen bietet, so ist auch kein Grund vorhanden, jene an Stelle der Fehling'schen Lösung zu verwenden. (Mitt. aus dem landw. physiol. Inst. zu Leipzig; Ztschrft. d. Ver. für Rüben-Zucker-Ind. **19.** 606—8. Aug.)

Leo Liebermann, Über *eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Petroleums.* Das Petroleum wird in einen etwa 100 ccm fassenden Kolben gebracht und durch dasselbe mit einem pipettenartig erweiterten Glasrohre durch ein daran befestigtes kleines Kautschukgebläse oder auf irgend eine andere Weise etwas Luft geblasen, nachdem der Apparat zuvor im Wasserbade auf die betreffende Temperatur erwärmt worden ist. Man prüft dann mittels eines über die Öffnung des Kolbens gehaltenen brennenden Streichhölzchens, ob der Entflammungspunkt erreicht ist. Die Methode ist unabhängig von der Form und Gröſse des Apparates und von der angewendeten Petroleummenge, sowie von der Entfernung des Entzündungsmittels von der Oberfläche des Petroleums. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 321—29. Aug. Budapest.)

Leo Liebermann, Über *den in der Praxis zulässigen Entflammungspunkt des Petroleums.* Vf. hat Versuche angestellt, um zu finden, wie hoch die Erwärmung des Petroleums in Lampen unter dem Einflusse des Brenners gesteigert werden kann. Es ergab sich, daſs in der Nähe des Brenners diese Temperaturerhöhung im Minimum 2,5°, im Maximum 9° C. betragen kann, und daſs die Temperatur des Petroleums in der Nähe des Brenners höher ist, als in den tieferen Schichten. Unter Berücksichtigung der Temperaturmaxima, welche in verschiedenen Orten Europas während des Sommers beobachtet worden sind, kommt Vf. zu dem Resultate, daſs ein Petroleum, welches sich bei 60° entflammt, noch nicht mit voller Sicherheit, aber eines, dessen Entflammungspunkt über 60° C. = 48° R. liegt, in Europa überall verwendet werden kann. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 329—35. Aug. [März.] Budapest.)

O. Schlickum, *Beitrag zur Untersuchung des Perubalsams auf seine Verfälschungen, nebst deren quantitativer Bestimmung.* Spezifisches Gewicht; Bestimmung der freien Säure. Verhalten zu Lösungsmitteln (Weingeist, Schwefelkohlenstoff), zu Ätzkalk und Ätzammoniak, zu konzentrierter Schwefelsäure. Qualitative und quantitative Untersuchung. Bestimmung der beigemischten Benzoe, des beigemengten Storax, des beigemengten Kolophoniums und Ricinusöles, des beigemengten Kopaivabalsams. (Arch. Pharm. [3.] **20.** 498—517. Ende Juli.)

A. Van Bastelaer, Über die *Analyse der Butter.* Um das Verhältnis von Wasser, Fett, Kaseïn und Salz in der Butter zu bestimmen, nimmt man 10 g aus der Mitte eines Stückes heraus, bringt dies in eine Porzellanschale von 5—6 cm Durchmesser und trocknet bei 100—120°, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Wasser. Der Rückstand wird noch warm mit rektifiziertem Benzin extrahiert. Die ersten Male gieſst man das Benzin auf, ohne umzurühren, weil sonst das Kaseïn sich schwer aus der fettreichen Lösung absetzt. Die letzten beiden Male rührt man mit einem Glasstäbchen um. Das Absetzen geschieht um so besser, je vollständiger die Austrock-

nung ohne Überschreitung von 120° geschehen war. Man trocknet den Rückstand von neuem und erhält durch den Gewichtsverlust den Gehalt an Fett. Hierauf äschert man ein, muſs sich aber hüten, die Temperatur, bei welcher das Kochsalz schmilzt, nicht zu überschreiten. Die jetzt erhaltene Gewichtsdifferenz entspricht dem Kaseïn, und der Rückstand ist Kochsalz. Aus einer gröſseren Zahl von Untersuchungen käuflicher Butter hat Vf. als Grenzwert für diese vier Butterbestandteile festgestellt:

Reines Butterfett . .	85—75 p. c.
Wasser	9—15 „
Kaseïn	1—3 „
Chlornatrium . . .	5—10 „ .

Die Gegenwart von Kunstbutter (Oleomargarin) wird angezeigt: 1. durch den Geruch während der Verdampfung des Wassers, besonders wenn man die Temperatur etwas weit treibt; 2. durch den Gehalt an Kaseïn, infolge der Beimengung von Milch. Man bemerkt in diesem Falle eine auffallend groſse Menge käsiger Flocken in der geschmolzenen Butter herumschwimmen. Ebenso läſst ein groſser Gewichtsverlust beim Einäschern auf eine Beimengung von Margarin, oder die Gegenwart anderer organischer, z. B. stärkemehlhaltiger Substanzen, schlieſsen. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6.** 128—30. Aug.)

Dragendorff, *Beiträge zur gerichtlichen Chemie.* I. Über Fäulnis- und Leichenalkaloide. II. Die Alkaloide der Quebracho- und Pereirorinde, sowie das Gelsemin in ihren Beziehungen zu den Strychnosalkaloiden. III. Über Solaninvergiftung. IV. Über Vergiftung mit Anemonol (Ranunculol), Anemonincardol und deren Beziehungen zur Cantharidinvergiftung. V. Cardol. (Pharm. Ztschr. f. Ruſsl. **23.** Nr. 28—36. Juli bis Sept.)

Ernst Brücke. Über die *Nachweisung von Harnstoff mittels Oxalsäure.* Beim Aufsuchen von Harnstoff bedient man sich gewöhnlich der Salpetersäure als des besseren Hilfsmittels, die Oxalsäure wird erst in zweiter Reihe in Betracht gezogen. Ihre Anwendung kann indessen bedeutend vervollkommnet werden. Dies geschieht schon dadurch, daſs man den Alkoholextrakt, in dem der Harnstoff gesucht werden soll, nachdem man ihn in möglichst wenig Alkohol aufgenommen hat, mit einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure in Äther versetzt. Das Oxalat ist in Ätheralkohol relativ schwer löslich. Als das beste Verfahren ist dem Verf. aber das folgende mit den beigefügten Modifikationen erschienen: Man zieht den Alkoholextrakt, statt ihn in Äthylalkohol aufzunehmen, mit wenig Amylalkohol in der Wärme aus und filtriert oder gieſst, falls die Flüssigkeit klar ist, vorsichtig ab. Zum Ausziehen dient der käufliche Amylalkohol. Er soll so weit rein sein, daſs darin aufgelöste Oxalsäure ihn nicht rötlich oder braun färbt. Ein mäſsiger Gehalt an Weingeist macht ihn nicht unbrauchbar. Auch der, den Verf. anwendete, enthielt solchen noch in ziemlicher Menge. Es wurde eine Probe mit Wasser ausgeschüttelt und ein Teil der wässerigen Flüssigkeit abdestilliert. Die Menge des Jodoforms, die mit Hilfe dieses Destillates erhalten werden konnte, zeigte, daſs der Gehalt an Äthylalkohol immerhin nicht ganz unbedeutend war. Gleichgültig ist übrigens dieser Gehalt nicht. Verf. hat einige Proben mit einer Portion des Amylalkohols angestellt, die durch längeres Erhitzen im Schwefelsäurebade von dem gröſsten Teile ihres Äthylalkohols befreit war, und fand, daſs sich bei diesen der oxalsaure Harnstoff vollständiger ausschied. Die Fällung geschieht durch eine kalt gesättigte Lösung von Oxalsäure in Amylalkohol. Die Krystalle sind gewöhnlich jetzt noch klein. Zeigen sie sich selbst für die mikroskopische Untersuchung nicht hinreichend groſs und ausgebildet, so erwärmt man das Ganze in der Eprouvette, in der der Niederschlag entstanden ist, bis sie sich vollständig wieder aufgelöst haben. Man läſst erkalten, und nun krystallisiert das Oxalat in gröseren und besser ausgebildeten Gestalten heraus.

Man kann auch so verfahren, daſs man statt der Lösung von Oxalsäure in Amylalkohol Oxalsäure in Substanz zusetzt, dann erwärmt, bis sich alles gelöst hat, und wieder erkalten läſst. Der Gewinn besteht darin, daſs man die Menge der Flüssigkeit nicht unnötig vermehrt, man muſs aber einen zu groſsen Überschuſs von Oxalsäure vermeiden, damit diese nicht beim Erkalten als solche herauskrystallisiert.

Man kann endlich auch die Lösung des Harnstoffes in Amylalkohol mit einer Lösung von Oxalsäure in entwässertem Äther fällen. Die Ausscheidung erfolgt dabei rasch und reichlich, aber die Krystalle, die man erhält, sind meistens klein und mangelhaft ausgebildet, so daſs die Erkennung erschwert ist. Wohl aber könnte sich dieses Verfahren da empfehlen, wo man etwa behufs quantitativer Bestimmung den oxalsauren Harnstoff möglichst vollständig gewinnen wollte. Man könnte in solchen Fällen auch erst Oxalsäure in Substanz hinzufügen und erwärmen, um groſse Krystalle zu erhalten, und schlieſslich den Überschuſs an Oxalsäure mittels entwässerten Äthers wieder entfernen. Zeigte es sich, daſs kein solcher Überschuſs vorhanden wäre, sondern noch Harnstoff im Über-

schuſs, so wäre die Ausfällung mittels der ätherischen Oxalsäurelösung zu beendigen. (Monatsh. f. Chemie **3**. 195—196 [16.*] März. Wien.)

7. Analytische Chemie.

Blodget Britton, Über *Normallösungen zur volumetrischen Eisenbestimmung*. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daſs die in Werken über Chemie und Probierkunde anempfohlenen Substanzen zur Herstellung von Normallösungen für die volumetrische Eisenbestimmung viel unreiner sind, als allgemein angenommen wird. Neun Klaviersaitendrähte, mit Schmirgelleinwand gereinigt, gaben 98,71, 98,21, 99,00, 98,39, 99,42, 99,01, 98,80, 99,10 und 98,20 p. c. reines Eisen. Eine Anzahl anderer gaben ähnliche Ziffern und einen Durchschnitt von 98,76 p. c. Neun feine ausgeglühte Drähte, gleichfalls gut gereinigt und frei von Rost, gaben 99,50, 99,46, 99,26, 99,73, 99,82, 99,78, 99,40, 99,57 und 99,41 p. c. Andere Proben derselben Sorte Draht, alle von ausgezeichneter Güte, ergaben ungefähr dasselbe, durchschnittlich 99,51 p. c. Es fand sich, daſs gewöhnliche ungeglühte Drahtsorten viel mehr variabel sind, und die Feststellung ihrer detaillierten Resultate wurde deshalb für unnötig gehalten. Dasselbe kann von dem Stabeisen des Handels gesagt werden. Die reinsten Sorten des letzteren waren die mittels Holzkohle hergestellten und aus Norwegen und Schweden importierten Sorten. Neun derselben gaben 99,87, 99,83, 99,61, 99,80, 99,70, 99,41, 99,60, 99,62 und 99,56 p. c. Vf. findet, daſs Eisensalze sogar noch weniger zuverlässig sind, als metallisches Eisen. (The Engineering and Mining Journ. 1882. 6. Mai; B.-H.-Z. **41**. 413—14. 13. Okt.)

A. Ledebur, *Eine kolorimetrische Manganbestimmung*. Die Kenntnis nachstehend beschriebener Bestimmungsmethode für Mangan im Eisen verdankt Vf. einer Mitteilung des Hrn. Eisenhütteningenieurs Goetz in Cleveland (Ohio). Man benutzt auf dortigen Eisenwerken die Methode vorzugsweise für tägliche Prüfungen des Mangangehaltes in gewissen Fluſsstahlsorten, bei welchen ein Mangangehalt innerhalb bestimmter Grenzen vorgeschrieben ist; sie läſst sich jedoch auch, wie der Vf. an Beispielen zeigt, zur Manganbestimmung in manganärmeren Roheisensorten in Anwendung bringen. Zur Durchführung der Untersuchung bedarf man:

1. Einiger Standbüretten, ca. 12 mm im Durchmesser, 30 ccm Inhalt, in Zehntelkubikzentimeter (von unten anfangend) geteilt. Vf. benutzte dafür dieselben Büretten wie für die kolorimetrische Kohlenstoffprobe. 2. Einer Normalmanganlösung, dargestellt durch Auflösen von 0,072 g (genauer 0,0718 g) krystallisiertem Kaliumpermanganat (Chamäleon) in 500 ccm Wasser. Jene 0,072 g Salz enthalten 0,025 g Mn, mithin enthält 1 ccm der fertigen Normallösung 0,00005 g Mn.

Von dem zu untersuchenden Eisen oder Stahl löst man genau 0,2 g in einem mit Marke versehenen 100 ccm Kolben in etwa 10—15 ccm gewöhnlicher Salpetersäure unter Erwärmen auf, läſst abkühlen, verdünnt die Lösung, ohne zu filtrieren, bis zur Marke mit destilliertem Wasser und schüttelt, um gleichmäſsige Mischung hervorzubringen, gut um. Für jede anzustellende Probe nimmt man nun mit Hilfe einer Pipette 10 ccm dieser Lösung heraus (so daſs man im ganzen, wenn man will, neun bis zehn Kontrolluntersuchungen anstellen kann) und bringt dieselben in ein Becherglas von ungefähr 60 ccm Inhalt.

Diese 10 ccm Lösung enthalten offenbar 0,02 g Eisen; enthält das Eisen 1 p. c. Mangan, so sind in jener Probe 0,0002 g Mangan enthalten, also viermal soviel wie in der Normalmanganlösung; führt man also den Mangangehalt der Eisenlösung in Übermangansäure über, so zeigt bei gleicher Farbenintensität der zu prüfenden Eisenlösung und der Normallösung je 1 ccm der letzteren 0,25 p. c. Mangan der Eisenlösung an.

Man fügt nun zu der in dem Becherglase befindlichen Eisenlösung etwa 2 ccm Salpetersäure, erhitzt bis zum beginnenden Sieden, entfernt dann die Flamme und setzt zu der heiſsen Lösung Bleisuperoxyd in einigem Überschusse, so daſs ein Teil desselben ungelöst bleibt. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, erwärmt man noch kurze Zeit, läſst etwas abkühlen, filtriert dann durch ein Asbestfilter in eine der oben erwähnten Büretten und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filter nicht mehr rot erscheint. In eine zweite Bürette bringt man nun, je nachdem die rote Farbe der zu prüfenden Eisenlösung lichter oder dunkler erscheint, 1—4 ccm der Normallösung und verdünnt dieselben vorsichtig so lange mit Wasser, bis beide Lösungen, gegen ein Blatt weiſses Papier gehalten, gleiche Farbentöne zeigen. Eine einfache Rechnung ergiebt nun den gesuchten Mangangehalt.

Bezeichnet a die Anzahl der von der Normallösung entnommenen Kubikzentimeter, b die Anzahl der Kubikzentimeter, auf welche jene a Kubikzentimeter verdünnt werden

mufsten, damit derselbe Farbenton, als ihn die Eisenlösung besafs, erschien; *c* die Anzahl Kubikzentimeter der Eisenlösung, so ist der Mangangehalt der Eisenlösung:

$$\frac{a}{b}\ c \times 0{,}25 \text{ p. c.}$$

Ist der Mangangehalt des zu untersuchenden Eisens sehr gering, so empfiehlt es sich, die doppelte bis dreifache Menge einzuwägen, und man hat dann die gefundene Anzahl Prozente natürlich durch 2, resp. 3 zu dividieren; oder, was dasselbe ist, man verwendet von der bereiteten Lösung statt 10 ccm 20 oder 30 ccm und dampft auf das geringere Mafs ein.

Umgekehrt würde man bei Mangangehalten über zwei Prozent eine entsprechend kleinere Menge des Eisens zur Untersuchung heranziehen können, doch sind, wie schon erwähnt, die Erfolge hierbei weniger befriedigend.

Durch Analysen von Bessemerstahl, Roheisen, Tiegelgufsstahl weist Vf. die Brauchbarkeit der Methode nach. (B.-H.-Z. **41**. 417—19. 20. Okt.)

8. Technische Chemie.

H. Schäppi, *Zu Mond's Schwefelregeneration aus Sodarückständen.* (Pol. J. **245**. 341—45 und 387—92. Ende Aug. [Juli.] Widnes in Lancashire.)

Peter v. Tunner, *Zu den Reformen in der Darstellung des Eisens.* (Österr. Ztschr. **30**. 447—49. 16. Sept.)

Peter v. Tunner, *Die Lage der Eisenindustrie in Steiermark und Kärnten.* (Österr. Ztschr. **30**. 473—76. 22. Sept.)

W. Hupfeld, *Die Darstellung von Stahl und Flufseisen aus phosphorreichem Roheisen.* Nach einem Vortrage von Thomas und Gilchrist, gehalten in der Society of arts am 27. April 1882. (Österr. Ztschr. **30**. 434—35. 9. Sept.)

K. Stammer, *Untersuchung der Rüben auf Zuckergehalt, Reinheit und Saftgehalt.* (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. **19**. 609—34. Aug. [April.] Koberwitz.)

G. Marek, Über die *Verteilung des Zuckers in der Rübe.* (Mitt. d. landw. Inst. in Königsberg 1882. 53; Pol. J. **245**. 345—50.)

R. Kayser, *Einwirkung von Wein auf Kaolin.* Reiner Traubensaft enthält, wie bekannt, keine Thonerde, jedoch gelangt solche dennoch entweder schon während des Kelterns der Trauben als an den Schalen und Stielen anhaftender Thonstaub in den Most oder es kann dieselbe durch häufig als Schönungsmittel angewendete Thonerde in den Traubensaft gelangen. Der Vf. fand, dafs 100 ccm reiner Wein (Meersburger) mit 1 p. c. Säure bei der Behandlung mit Kaolin 6—35 mg (je nach der Temperatur) Thonerde aufnehmen. Hiernach ist es nicht mehr statthaft, aus einem Thonerdegehalte von 0,3—0,4 g im Liter auf stattgefundenen Alaunzusatz zu schliefsen. (Rep. anal. Chem. **2**. 242—43. Nürnberg.)

H. Fleck, *Die Analyse des Weines in ihrer Bedeutung für die Weinindustrie.* (Rep. anal. Chem. **2**. 260—65. 1. Sept. Dresden.)

O. Loew, Über *Veränderungen konservierter Milch.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1482—83. 10. Juli. [24. Juni.] München.)

Thomas M. Drown, Über *den Gehalt der Steinkohlen an Schwefel und dessen Verhalten beim Koken.* (Amer. Chem. Journ. **4**. 8—16.)

Clifford Richardson, *Zusammensetzung amerikanischer Fette.* (Amer. Chem. Journ. **4**. 16—22.)

Niederstadt, *Argentinischer (Kemmerich's Fleischextrakt) von Sta. Elena.* Dieser hellbraune Extrakt besitzt einen kräftigen reinen Fleischgeruch und Geschmack nach frischem Gebratenen. In letzter Zeit sind mehrere Untersuchungen des Extraktes ausgeführt worden, und zwar fand:

	Fresenius	Bischoff	Niederstadt
Organische Substanz . . .	61,13	62,42	66,07
Anorganische Substanz, Asche .	20,99	20,69	20,08
Wassergehalt	17,88	16,89	13,85
Stickstoffgehalt	9,55	8,30	9,02
Fett } Leim }	unwesentlich	unwesentlich	unwesentlich
In Alkohol löslich	68,43	72,98	69,60
In Alkohol unlöslich . . .			16,55

Die Asche besteht aus:

	Fresenius	Bischoff	Niederstadt
Eisenoxyd	Spur	0,22	0,32
Kalk	0,43	0,52	1,76
Magnesia	2,86	3,89	2,03
Natron .	11,63	11,51	11,32
Kali	44,26	41,79	44,04
Chlor	8,34	9,46	8,36
Schwefelsäure	1,77	1,54	1,62
Phosphorsäure	32,35	32,55	32,12
Kieselsäure	0,24	0,82	0,31
Sauerstoff	101,88	102,30	101,88
ab für Chlor	1,88		1,88
	1000,00		100,00

Die Proteïne, welche also die Stickstoffsubstanz des Fleischextraktes ausmachen, sind beim Vergleiche mit einigen der gebräuchlichsten Extrakte in gröſserer Menge als anderswo in benannten vorhanden. Bei 9,02 p. c. Stickstoff sind im Extrakte 56,37 p. c. Proteïne enthalten; sie bestehen aus Kreatin, Syntonin, Sarkosin, Fibrin und anderen und machen die direkten blut-, muskel- und nervenbildenden Stoffe des Körpers aus. Mit Wasser giebt der Extrakt eine fast völlig klare braune Flüssigkeit. (Arch. Pharm. [3.] **20**. 580—82. Ende Aug.)

Kleine Mitteilungen.

Über das Indophenol, von A. Pabst. Wie man weiſs, hat Meldola im Jahre 1877 durch Einwirkung von Resorcin auf Nitrosodimethylanilin Farbstoffe erhalten, Witt erhielt unter Anwendung von Toluylendiamin ebenfalls blaue, rote und violette Farbstoffe. Köchlin und Witt verallgemeinerten diese Reaktion, indem sie Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodiäthylanilin auf Phenole und Naphtole einwirken lieſsen. Eines der hierbei erhaltenen Produkte, das Indophenol, wird auch durch Oxydation eines Gemenges von α-Naphtol, Natrium und Amidodimethylanilin mit Kaliumdichromat oder Natriumhypochlorit erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und giebt mit reduzierenden Agenzien wie das Indigo eine Küpe, welche Wolle sehr schön färbt; im reduzierten Zustande hat es groſse Affinität zu animalischen Substanzen. Man kann es auch auf Baumwolle anwenden, aber da es beim Dämpfen zersetzt wird, so muſs man es in reduziertem Zustande fixieren. Die beste Beize dafür ist Zinnchlorür. Hieran knüpft der Vf. eine Vorschrift für die praktische Ausführung des Färbens und Druckens damit, worauf verwiesen sei. (Bull. Par. **38**. 160—62. 5. Sept.)

Patente: Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. R. *Umwandlung der Naphtole* in ihre entsprechenden primären, sekundären und tertiären Monamine. Einwirkung von Ammoniak oder substituierten Ammoniaken auf das α- und β-Phenol, wobei α- und β-Naphtylamine oder deren Substitutionsprodukte entstehen. (D. P. 14612. 22. Febr.) — A. Baeyer, München. Verfahren zur *Darstellung von p-Nitrobenzaldehyd.* Durch gemäſsigte *Oxydation der p-Nitrozimt-*

säure. (D. P. 15743. 20. Febr. 1881.) — J. und C. BALLATSCHEANO und H. TRENK, Berlin. Verfahren zum *Kondensieren und Wasserdichtmachen von Häuten.* (D. P. 13420. 8. Mai 1880.) — A. BAUER, Salzufeln. Verfahren *zur Herstellung eines satinierfähigen Anstriches für Pappen und Papier.* Gebrannter Gips mit Stärkekleister und etwas Ultramarinblau oder andere Farbstoffe und unterschwefligsaures Natron. (D. P. 14964. 13. Jan. 1881.) — B. G. und F. L. BENEDICT, Viareggio. Herstellung einer für Schiffe, submarine Bauwerke etc. geeigneten *Anstrichmasse.* Kupferoxydul (durch Reduktion von Kupferlösung mittels Traubenzucker erhalten) mit Carbolsäure und Leinöl versetzt. (D. P. 14428. 19. Dez. 1880.) — F. BENKER, Weinfelden, Schweiz. *Fabrikation von Schwefelsäure.* Einpumpen von Schwefligsäuregas in den unteren Teil der Bleikammern zur Verhütung des Entweichens unreduzierter salpetriger Säure. (E. P. 3540. 1. Sept. 1880.) — Berlin-Anhaltische Aktien-Gesellschaft. *Apparat zur Trennung des Ammoniakwassers vom Teer.* Mehrere Behälter, die durch Dampf erwärmt werden und so angeordnet sind, dafs die spezifisch leichtere Flüssigkeitsschicht aus dem einen in den anderen fliefsen kann. (D. P. 15255. 2. März 1881.) — BINDSCHEDLER und BUSCH, Basel. *Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Halogene auf die Azoderivate des Resorcins.* Azotieren des Resorcins durch mit salpetriger Säure gesättigte Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Nitrosoverbindungen der Phenole auf Resorcin, Behandeln der Azoderivate in der alkalischen Lösung mit Brom, Abscheidung der Farbsubstanz durch Ansäuern und Wiederüberführung derselben in das Kali- oder Natronsalz. (D. P. 14622. 30. Dez. 1880.)

Inhalt: Allihn, F., Reduktionsvermögen des Traubenzuckers gegen alkal. Kupferlösung 731. — Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. R., Umwandl. der Naphtole in ihre entsprechenden primären, sekundären und tertiären Monamine 735. — Baeyer, A., Darst. von p-Nitrobenzaldehyd 735. — Ballatscheano, J. u. C., und H. Trenk, Konservieren und Wasserdichtmachen von Häuten 736. — Bastelaer, A. van, Analyse der Butter 731. — Bauer, A., Herst. eines satinierfähigen Anstriches für Pappen und Papier 736. — Baumann, E., Phenylmercaptursäure, Cystin und Serin 724. — Beilstein, F. u. E. Wiegand, Angelikaöl 726. — Benedikt, B. G. u. F. L., Anstrichmasse für Schiffe, submarine Bauwerke etc. 736. — Benker, F., Fabrik. von Schwefelsäure 736. — Berlin-Anhaltische Aktiengesellschaft, App. zur Trennung des Ammoniakwassers vom Teer 736. — Bindschedler und Busch, Herst. von Farbstoffen d. Einwirk. der Halogene auf die Azoderiv. des Resorcins 696. — Britton, B., Normallösungen zur volumetr. Eisenbestimm. 733. — Brücke, E., Nachw. von Harnstoff mittels Oxalsäure 732. — Chandelon, Th., Volumetr. Best. des Phenols 730. — Christensen, A., Quassiin 722. — Dragendorff, Gerichtl. Chemie 732. — Drown, Th. M., Gehalt der Steinkohlen an Schwefel 734. — Duquesnel, Darst. von krystallisiertem Hyoscyamin 721. — Fleck, H., Analyse des Weines 734. — Forst, C., und Chr. Böhringer, Hydrochinidin 724; Chitenidin 724. — Friedländer, P. und A. Weinberg, Carbostyril 724. — v. Gerichten, E. u. H. Schrötter, Morphin und Codeïn 724. — Grimaux, E., Einw. von Brom auf Chinolin und Pyridin 721. — Hoogewerff, S., und W. A. van Dorp, Chinolin aus Steinkohlenteer und aus Cinchonin 724. — Hummel, F., und A. G. Perkin, Neue Verbb. des Brasileïns und Hämateïns 723. — Hupfeld, W., Darstellung von Stahl und Flufseisen aus phosphorreichem Roheisen 734. — Jackson, C. L., und A. E. Mencke, Subst. aus der Curcumawurzel 726. — v. Jüptner, H., Volumetr. Bestimm. des Quecksilbers 727. — Kayser, R., Einwirk. von Wein auf Kaolin 734. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheidung des Galliums 727. — Ledebur, A., Kolorimetr. Manganbestimmung 733. — Liebermann, L., Bestimmung des Entflammungspunktes des Petroleums 731; Entflammungspunkt des Petroleums 731. — Loew, O., Veränderungen konservierter Milch 734. — Lustgarten, S., Nachw. von Jodoform etc. in tierischen Flüssigkeiten 727. — Marek, G., Verteilung des Zuckers in der Rübe 734. — Munier, J., Butterprüfung 730. — Niederstadt, Argentinischer (Kemmerichs') Fleischextrakt 734. — Oudemans, A. C., Gesetzmäfsigkeiten in der Änderung des spez. Rotationsvermögens der Alkaloide 724. — Pabst, A., Indophenol 735. — Power, F., Löslichkeit des Morphinsulfates 723. — Renard, A., Destillationsprodukte d. Kolophoniums 725. — Richardson, Cl., Amerikan. Fette 734. — Rollett, A., Acidalbumine und Alkalialbuminate 724. — Rügheimer, L., Künstl. Piperin 724. — Salkowski, E., Aldehydreaktion mit ammoniakalischer Silberlösung 727. — Schäppi, H., Schwefelregeneration aus Sodarückständen 734. — Schlagdenhauffen, Ptomaïne in niederen Tieren 723. — Schlickum, O., Unters. des Perubalsams 731. — Schulze, E., Cholesterine 723. — Stammer, K., Unters. der Rüben auf Zuckergehalt 734. — Tollens, B., Ammoniakal. Silberlösung als Reagens auf Aldehyd 727. — v. Tunner, P., Reformen in der Darst. des Eisens 734; Lage der Eisenindustrie in Steiermark und Kärnten 734.

ANZEIGEN.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Kontinentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 47. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Novemb. 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. A. Rogowsky, *Zur Maxwell'schen Theorie der Gase.* Vf. findet, daſs MAXWELL's Gesetz der Verteilung der Geschwindigkeit zwischen Gasmolekülen eines unter dem Einflusse äuſserer Kraft stehenden Gases dahin abzuändern ist, daſs die Molekulargeschwindigkeit eine Funktion des Winkels ist, den die Bewegungsrichtung mit der Richtung der Kraft bildet. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 276—77. Juni. [11.* Mai.])

K. Krajevic, *Zur Frage über die Leitungsfähigkeit des Vakuums.* (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 198—201. Mai.)

G. Janecek, *Elektrolyse von Salzlösungen.* Vf. unternahm es, experimentell die streitige Frage zu lösen, ob bei der Elektrolyse von Salzlösungen das Salz oder das Wasser allein, oder aber beide gleichzeitig eine Zersetzung erleiden. Unter Anwendung eines eigens konstruierten Apparates führte er Zersetzungen wässeriger KCl-Lösungen aus, wobei sich ergab, daſs die Menge des in der Zelle ausgeschiedenen K geringer ist, als die des Silbers im Voltameter (geschmolzenes Silbernitrat), was unter Berücksichtigung des FARADAY'schen Gesetzes nur dann möglich ist, wenn auch das Lösungsmittel primär zersetzt wird. Vf. knüpft daran die Hoffnung, es werde möglich sein, mittels der Elektrolyse von Lösungen ziffernmäſsig die Gröſse der chemischen Anziehungskraft zu bestimmen. (Listy chem. **6.** 105. Juni. [29.* Mai] Agram.)

N. Pilcikoff, *Bestimmung der Brechungsindices der Flüssigkeiten mit Hilfe von Flüssigkeitslinsen.* (Zurn. susk. chim. obsc. **13.** 393—410. Dez. 1881.)

Neesen, Über die *Methode von d'Arsonval zur Aufrechterhaltung konstanter Temperaturen.* Bei Gelegenheit von Versuchen mit dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter hat N. sich des Thermostaten von d'ARSONVAL (**78.** 65 und **81.** 271) bedient, indem das Wasser des Wärmebades gleichzeitig als Regulator benutzt wird. NEESEN hat dann den Thermostaten dabei dadurch modifiziert, daſs er die beiden Gefäſse in ein einziges vereinte. Ein geschlossenes, mit Wasser gefülltes Kupfergefäſs von etwa 2 dcm Durchmesser und 3 dcm Höhe, welches zur Aufnahme der zu erwärmenden Substanz von einer Röhre von 3 cm Durchmesser durchsetzt ist, enthält auſser den Öffnungen für ein Thermometer und einen Hahn eine Öffnung für ein U-förmig gebogenes Glasrohr, welches zum Teil mit Quecksilber gefüllt ist und den Gasstrom in bekannter Weise reguliert. Um geringe Temperaturschwankungen, die dem abwechselnden Erwärmen und Erkalten des Gefäſses zugeschrieben werden, noch zu vermeiden, läſst sich der Vf. den beschriebenen Apparat ganz aus schlecht leitender Masse herstellen, und soll dann die Zuleitung der Wärme durch einen Metallstab, der einen Metallmantel im Innern des Gefäſses trägt, bewirkt werden. (Verh. der phys. Ges. Berlin 1882. 7—10; Beibl. **6.** 762.)

J. J. Borgmann, *Photoelektrische Batterie für Vorlesungszwecke.* Dieselbe besteht aus mehreren (Vf. hat deren sieben) in einem geschwärzten Kasten mit auf- und abschiebbaren Wänden unterbrachten U-Röhrchen, die mit verdünnter (zweiprozentiger) Schwefelsäure gefüllt und deren nach einer Seite liegenden Schenkel dauernd vor Licht geschützt sind. In die Säure tauchen silberne, auf elektrolytischem Wege oberflächlich jodierte

Platten. Unter Einwirkung des Lichtes entsteht ein elektrischer, am Galvanometer nachweisbarer Strom. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 259—62.)

2. Allgemeine Chemie.

Mallard und **Le Chatelier**, *Natur der vibrierenden Bewegungen, welche bei der Fortpflanzung der Flamme in brennbaren Gasgemengen auftreten.* Wenn man ein brennbares Gasgemenge, welches in einer an dem einen Ende geschlossenen und an dem anderen Ende offenen Röhre sich befindet, anzündet, so pflanzt sich die Flamme anfangs langsam und sehr regelmäfsig fort, ohne irgend einen Ton zu geben. Nachdem sie bis auf eine gewisse Strecke in die Röhre eingedrungen ist, beginnt sie zu zittern, ihre Geschwindigkeit wird gröfser und immer unregelmäfsiger, endlich hört man einen mehr oder weniger intensiven Ton. Um diese Erscheinung genauer zu studieren, haben sich die Vff. der Photographie bedient, indem sie das Bild der Flamme auf den Umfang eines sich drehenden, mit empfindlichem Papiere belegten Cylinders fixierten. Als entzündliches Gemenge diente Stickoxyd, mit Schwefelkohlenstoffdämpfen bei 0° gesättigt. Die Röhre, welche zu den Versuchen benutzt wurde, war 3 m lang und 30 mm weit. Eine Untersuchung der Bilder ergab, dafs die regelmäfsige Bewegung der Flamme bis zu einer Entfernung von 0,75 m von der Öffnung der Röhre fortdauerte; die Geschwindigkeit war während dieser Zeit 1,10 m in der Sekunde. Von hier ab treten Ondulationen auf und die Kurve, durch welche dieselben repräsentiert werden, hat entweder die Gestalt einer Sinuskurve, welche eine einfache schwingende Bewegung anzeigt, oder sie zeigt kompliziertere Formen, welche auf eine Superposition mehrerer schwingender Bewegungen mit gleichen oder ungleichen Perioden hinweisen. Die Punkte, wo die Schwingung eine einfache ist, haben in der Regel die Länge von ein oder zwei Zehntel der Röhrenlänge. Die Dauer der verschiedenen schwingenden Bewegungen, welche aufeinander folgen, variieren von 0,025 bis 0,0034 Sekunden. Sie stehen unter einander in den einfachen Zahlenverhältnissen 1, 2, 3, 4, 6. Eine Relation zwischen diesen Zeiten und der Stellung der Flamme in der Röhre konnte nicht nachgewiesen werden. Die Amplitude scheint für die Schwingungen von gröfserer Periode gröfser zu sein, aber sie steigt besonders gegen das letzte Drittel der Röhrenlänge, d. h. bei dem Punkte, wo sich ein Schwingungsbauch befinden würde, wenn die Röhre ihren ersten Oberton angiebt. Hier kann die Schwingungsamplitude sehr bedeutend werden; bei einem Versuche erreichte dieselbe den Wert von 1,10 m, also mehr als ein Drittel der ganzen Röhrenlänge. So beträchtlichen Vibrationsschwingungen müssen auch notwendig sehr bedeutende Drucke entsprechen. Berechnet man letztere nach den Schwankungen der durch die Oscillation der Flamme gemessenen Volume, so findet man einen Mitteldruck von mindestens 5 Atmosphären. Dieser erhält sich allerdings nur wenige Zehntausendel einer Sekunde lang, aber während dieser kurzen Zeit vermochte er doch mit Heftigkeit den Stöpsel aus der Röhre hinauszutreiben, welcher mit starker Reibung 30 mm tief von oben her hineingeschoben worden war. Man begreift, wie mächtig dieser Druck in Gasgemengen anwachsen kann, bei denen die Anfangsgeschwindigkeit nicht, wie in dem vorliegenden Falle etwa nur 1 m, sondern wie beim Knallgase über 20 m beträgt. Die mittlere Fortpflanzungsgeschwindigkeit scheint in dem Mafse zuzunehmen, je gröfser die Amplitude und die Geschwindigkeit der Vibrationen wird. Die extremen Grenzen jener Geschwindigkeit waren bei einem Versuche 1,10 und 5,40 m, bei einem anderen 0,97 und 8,60 m. Bei einem anderen Versuche wurde die Entstehung der Explosionswelle von Berthelot und Vieille beobachtet. Sie trat in der Periode der grofsen Schwingungen, d. h. auf zwei Drittel der Röhrenlänge ein. Das letzte Drittel der Röhre, in welches sich diese Welle hinein fortpflanzte, war vollständig pulverisiert.

Der Glanz der Flamme variiert während der Phasen ein und derselben Vibration: er ist während der rückläufigen Bewegung geringer, als während der fortschreitenden. Die Unterschiede des Glanzes wachsen mit der Amplitude der Schwingungsbewegung; sie müssen ohne Zweifel zu den Druckänderungen in Beziehung stehen. In der That ist bekannt, dafs der Glanz von Gasflammen rasch mit deren Dichte zunimmt.

Die Vff. haben dieselben Versuche mit einer Röhre von 10 mm Weite wiederholt. In diesem Falle verlöschte die Flamme stets, nachdem sie ungefähr 1,50 m durchlaufen hatte. Die schwingende Bewegung begann weit früher, nämlich schon nach 0,18 m (statt 0,75 m; s. o.). Die Amplitude der Schwingungen wuchs ebenfalls viel rascher: sie betrug 0,20 m nach einer Strecke von 0,70 m. Die mittlere Fortpflanzungsgeschwindigkeit war im Anfange sehr schwach, erreichte aber bei 0,50 m Entfernung von der Öffnung die Gröfse von 4,5 m, worauf sie allmählich geringer und zuletzt fast gleich Null wurde, in dem Momente, da die Flamme verlosch. Die Verengerung der Röhre begünstigt also die Entwickelung der schwingenden Bewegung und demnach auch alle Wirkungen derselben:

Störung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, Entwickelung mehr oder weniger beträchtlicher Drucke etc. (C. r. **95**. 599—601. [2.*] Okt.)

John M. Thomson und **W. Popplewell Bloxam**, Über die *Krystallisation der übersättigten Lösungen gewisser Salze*. In einer früheren Mitteilung (**79**. 306) hat Vf. gezeigt, dafs man aus einer übersättigten Lösung zweier nicht isomorpher Salze durch Einbringung eines Krystalles des einen Salzes annähernd eine Trennung der beiden bewirken kann. Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung hiervon und zeigt das Verhalten der Doppelsalze unter ähnlichen Bedingungen. (Journ. Chem. Soc. **41**. 379—87. Oktober.)

W. Lossen, *Untersuchungen über die spezifischen Volumina flüssiger Verbindungen*. (Lieb. Ann. **214**. 81—108. Ende Aug. [Juli.] Königsberg.)

Albert Zander, Über die *spezifischen Volumina einiger Allyl-, Propyl- und verwandter Verbindungen*. (Lieb. Ann. **214**. 138—93. Ende Aug.)

W. H. Perkin, *Einige Beobachtungen über die leuchtende unvollkommene Verbrennung des Äthers und anderer organischen Substanzen*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 2155—59. 2. Okt. [15. Aug.]; C.-Bl. 1882. 673.)

W. W. J. Nicol, Über den *Ausdehnungskoëffizient von Natriumsulfatlösungen*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1931—32. 2. Okt. [17. Juli.])

W. Spring, Über die *Ausdehnung isomorpher Salze*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1940—44. 2. Okt. [28. Juli.] Lüttich.)

A. Potylizin, Über den *Einflufs der Massen auf die gegenseitige Ersetzung der Haloide*. Die nachfolgenden Versuche bilden eine Ergänzung der früheren Arbeiten des Vf's. (**79**. 401; **80**. 611; **81**. 289) über die Einwirkung von Brom auf Metallchloride. Wirkt Brom auf Metallchloride in äquivalenten Mengen ein, so steht die Menge des durch Br verdrängten Cl bei sonst gleichen Verhältnissen in einem einfachen Abhängigkeitsverhältnisse zu dem Atomgewichte der Metalle und ihrer Äquivalenz. Dasselbe Verhältnis besteht, wie vorliegende Versuche zeigen, auch dann, wenn das Br in gröfserer Menge zur Einwirkung gelangt. Mit der Vermehrung des Br wächst auch die Menge des verdrängten Cl; aber die absolute Verdrängungsgröfse ist bei gleichem Verhältnisse der Massen der reagierenden Körper für verschiedene Metallchloride verschieden und steht zu deren Atomgewichten in einem einfachen Verhältnisse; z. B.:

	Na	K	Ag	Ca	Sr	Ba	Hg	Pb	Bi
MeCl + Br	5,5	9,7	27,2	2,5	5,2	7,8	12,0	12,4	5,3
MeCl + 4Br	11,5	17,9	49,0	—	—	17,4	22,7	10,5	9,6
MeCl + 9Br	—	28,9	67,0	3,3	14,2	22,5	—	33,8	—

Für jedes Metallchlorid ergiebt sich eine Kurve, deren Ordinaten die Verdrängungsgröfsen in ihrer Abhängigkeit von den Massen ausdrücken. Der Charakter ihrer aller ist gleich. Die Zunahme der Verdrängungsgröfsen mit der Masse des Br ist anfangs rasch, bei weiterer Vermehrung des Br wird sie immer geringer und geringer, um schliefslich — möge die Brommasse noch so grofs sein, stehen zu bleiben oder doch kaum merklich zu werden. Obige Ziffern zeigen, dafs, wenn die Prozente verdrängten Chlors für verschiedene Metalle a, b, c . . . betragen, bei der Vermehrung der Brommasse auf 4, 9 Äquivalente, die Menge verdrängten Chlors in der Mehrzahl der Fälle 2a, 2b, 2c . . . und 3a, 3b, 3c . . . ausmacht, d. h. die Verdrängung erfolgt am Anfange proportional den Quadratwurzeln aus der Anzahl der Bromäquivalente. Die Versuche geschahen in zugeschmolzenen Röhren. Das Metallchlorid befand sich darin auf einem Porzellanschiffchen in trockenem Bromdampfe. Bei einer Versuchsreihe wurde am gewöhnlichen Verbrennungsofen durch zwei bis drei Stunden auf 400—450° erhitzt, bei einer zweiten Versuchsreihe im Luftbade auf 310—315°. Bezüglich der bei den sehr zahlreichen Versuchen erhaltenen Einzeldaten mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Vf. leitet daraus die Bestätigung seiner Ansicht ab, dafs die Richtung einer Reaktion nicht durch die dabei frei werdende Wärmemenge, sondern durch das Atomgewicht, die Valenz und Masse der reagierenden Elemente und die dabei herrschende Temperatur bedingt wird. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 82—94. Febr.)

V. Alexejeff, Über *den Einflufs des Aggregatzustandes auf die Löslichkeit*. Vf. fand, dafs bei einer und derselben Temperatur zweierlei Lösungen von Salicylsäure gleicher Struktur bestehen können, deren eine feste, die andere flüssige Säure liefert. Die Löslichkeit der flüssigen Säure ist gröfser als jene der festen. Lösungen der flüssigen Säure beginnen ihre Gleichartigkeit erst mit 90,5° einzubüfsen, die Löslichkeit der festen Säure in Wasser ist bei 100° = 8,67 p. c. Die Annahme, dafs die Körper in Lösungen in flüssiger Form enthalten seien, sei somit unbegründet. Vf. beschäftigt sich noch mit vergleichenden kalorimetrischen Untersuchungen bezüglich der Lösungen fester und flüssiger

Salicylsäure. (Vorläufige Mitteilung.) (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 110—111. März [4.*] Februar).

A. G. Stoljetoff, Über *den kritischen Zustand der Körper.* (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 167—75. Mai. [März.] Moskau.)

A. Butleroff, *Notiz über Atomgewichte.* Eine Auseinandersetzung über die möglichen Ursachen der von SCHÜTZENBERGER beobachteten chemischen Anomalie für den Fall, daſs ihr kein Irrtum zu grunde liegt. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 208—12. Mai. [6./18. Febr.] Moskau.)

K. Zuk und **A. Nadezdin,** *Zur Frage der absoluten Siedetemperatur der Flüssigkeiten.* (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 157—61. April.)

M. Salfejeff, Über das *spezifische Volumen der Elemente in flüssigen und festen Verbindungen.* (I. Abhandl.) Die Verbindung der Metalle mit Sauerstoff vollzieht sich zumeist unter augenscheinlicher Volumveränderung. Die energischesten unter den Metallen (Na, K) geben Oxyde, deren Volum kleiner ist als das des Metalles allein; es muſs somit dabei unzweifelhaft groſse Kontraktion des Metalles wie des Sauerstoffes angenommen werden. Die Oxyde des Pb, Hg und anderer energieschwacher Metalle haben ein grösseres Volum, als das der Metalle ist. Man darf annehmen, daſs das Volum dieser Metalle eine geringere Verminderung erfährt, möglicher Weise bei manchen ganz ungeändert bleibt. Wäre unter den Metallen wirklich eins, dessen Volum beim Übergang in eine Sauerstoffverbindung ungeändert bleibt, so wäre mit der Erkennung desselben ein Mittel gewonnen für die Bestimmung der Volumänderung auch anderer Elemente. Da nun Hg bei einer und derselben verhältnismäſsig nicht hohen Temperatur mit O sich sowohl verbindet, als auch ihn wieder abgiebt, sich auch der Oxydationsprozeſs im Gegensatze zu jenem anderer Metalle ohne merkliche Wärmeerscheinungen abspielt, so kann man mit einiger Berechtigung Hg als das gesuchte Element ansehen. Dies angenommen, gelangt man zu nachstehenden Folgerungen.

Aus dem Volum des HgO berechnet sich das Volum des O zu 4:

$$19(\mathrm{HgO}) - 15(\mathrm{Hg}) = 4.$$

Die Volumformel des HgO ist demnach $Hg_{15}O_4$.

Befänden sich alle Elemente in demselben Zustande wie freier H, so würde deren spez. Gewicht (H = 1) direkt auch deren Atomgewicht ausdrücken, wie dies bei den „normalen" Elementen O und N der Fall ist. Alle übrigen Elemente befinden sich aber unter gewöhnlichen Verhältnissen in einem Zustande gröſserer oder geringerer Verdichtung. Ihr spez. Gewicht ist das spez. Gewicht der verdichteten Elemente. Die Gröſse dieser Verdichtung erhält man durch Division des spez. Gewichtes des verdichteten Elementes durch dessen spez. Gewicht im Normalzustande. Die Verdichtungsgröſse des Hg bei 0° ist 758, im festen Zustande 803:

$$\frac{135\,960 \text{ (spez. Gew. Hg}}{0{,}08058 \text{ (spez. Gew. H)} \times 200 \text{ (Atomgew. Hg)}} = 758$$

und

$$\frac{14\,390.0}{0{,}089\,578 \times 200} = 803.$$

Das spez. Gewicht des O berechnet sich aus dessen gefundenem Volum: $\frac{16}{4} = 4{,}0$, und die Verdichtung:

$$\frac{4\,000.0}{0{,}089578 \times 16} = 2790.$$

Das Volum des H im H_2O berechnet sich zu 7:

$$18(\mathrm{H_2O} \text{ bei } 4^0) - 4 = 14 = \mathrm{H_2},$$

sein spez. Gewicht $\frac{1}{7} = 0.1428$, seine Verdichtung:

$$\frac{142.8}{0.089\,578 \times 1} = 1594.$$

Dasselbe spez. Gewicht und die gleiche Verdichtung kommt ihm nach BEKETOFF's Versuchen (Zurn. rusk. chim. obsc. **1.** 4) im Palladiumwasserstoffe zu (gef. 0.1418 und 1575). Die Wärmekapazität des H in dieser Verbindung entspricht ganz und gar jener der übrigen Metalle und nimmt der H mit dem gefundenen spez. Volum 7 den ihm seinem

Atomgewichte nach zukommenden Platz in der ersten Gruppe des MENDELEJEFF'schen Systemes ein: H 7, Li 12, Na 24 etc.

Das Wasser hat bei 4° das Volumgewicht 18. In diesem Momente findet das Verhältnis zwischen seinen Elementen Ausdruck in den Ziffern 7,2 + 4. Mit der Änderung der Temperatur also auch des Volums können die Verhältnisse sehr kompliziert werden. Die Temperatur von 4° repräsentiert somit für das Wasser das Moment einfacher Symmetrie der dasselbe zusammensetzenden Elemente. Besteht ein solches Moment für alle zusammengesetzten Körper, so mufs die Hauptbedingung für die Bestimmung desselben die sein, dafs es möglich werde, in den Kreis der Untersuchung alle Körper aufzunehmen, die wenigstens entweder im festen oder im flüssigen Zustande bekannt sind. Die Bestimmung des spez. Volums bei irgend einer beliebigen Temperatur, sei sie schon möglichst nahe der Schmelztemperatur (TSCHERMAK) oder der Siedetemperatur (KOPP u. a.) wird dabei abhängig gemacht von einer überaus willkürlichen Bedingung, die überdies das Gebiet der Untersuchung abgrenzt einerseits mit den im festen und flüssigen Zustande bekannten Körpern andererseits mit solchen, die ohne Zersetzung sieden. Richtiger wäre es für jeden zusammengesetzten Körper, jene Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Volumverhältnisse seiner Elemente ebenso einfach sind wie die Gewichtsverhältnisse.

Vf. leitet nun mit den für H und O bereits gewonnenen ihr spezifisches Volum betreffenden Daten das Volum beider Elemente, wie auch jenes des C ab, und zwar 1. in allen gesättigten einatomigen Verbindungsformen der Fettreihe und 2. in einigen ungesättigten.

1. Er findet dabei (bezüglich der Details mufs auf die Abhandlung verwiesen werden), dafs das spez. Volum des basischen H in den Fettsäuren doppelt so grofs ist, wie das des H im Wasser, also = 14 (ebenso bei Mineralsäuren). Solcher H hat das spezifische Gewicht 0,0714 und eine Verdichtung aufs 800fache (wie festes Hg). Die übrigen H in Fettsäuren haben das Volum 7. Dem Kohlenstoffe kommen drei Werte zu: in der mit CH_2 oder mit COOH verbundenen Gruppe CH_3 : 9; in der Gruppe CH_3 der Verbindungsform $CH<^{CH_3}_{CH_3}$: 6; in CH_2 und in COOH : 3.

CH_2, das den Unterschied zwischen je zwei nächsten Homologen bildet, hat das Vol. 17 mit dem spez. Gewichte $\frac{14}{17}$ = 0,8235; CH_3 das Volum 9 + 21 = 30 oder (in $CH(CH_3)_2$) 6 + 21 = 27 etc.

Es giebt:

	Spez. Volum gefunden		Spez. Volum theoret.
CH_2O_2	37,6	bei 0°	38
$C_2H_4O_2$	55,5	„	55
C_3H_6O	72,8	„	72
$C_4H_8O_2$	89	„	89
	.		
	.		
	.		
$C_7H_{14}O_2$	140	bei 12°	140
$C_8H_{16}O_2$	157	„ 15,7°	157
„ Iso-	157	„ 12,4°	157
$C_9H_{18}O_2$	174,1	„ 17,5°	174
„ Iso-	174,9	„ 18°	174
$C_{12}H_{24}O_2$	226,5	„ 20°	225.

Diesen Beispielen zufolge wächst die Temperatur der einfachen Symmetrie der Elemente mit dem Molekulargewichte; die Differenz zwischen dieser Temperatur und dem Siedepunkte wird aber von Glied zu Glied gröfser.

Die spez. Volume der *Aldehyde* sind beiläufig um eine Einheit kleiner als die der entsprechenden Säuren. Für O in der Aldehydgruppe berechnet sich das spez. Volum = 8, das spez. Gewicht = 2,0, Verdichtung = 1400. Ebenso bei den Ketonen.

In den *Alkoholen* hat C der Gruppe CH_2.OH das spez. Volum 3. Das Volum der Alkohole ist um 3 gröfser als jenes der Säuren mit gleichem C-Gehalte. Die normalen, die Iso- und die sekundären Alkohole normaler Bindung haben gleiche Volumgewichte. In ersteren ist C der Gruppe CH_3 = 9, in letzteren = 6. Die sekundären Isoalkohole und die tertiären Alkohole haben — entsprechend der Anzahl der CH_3-Gruppen, worin C = 6 — ein gröfseres Volum.

Die Volume der *Kohlenwasserstoffe* sind gleich der Summe der Volume zweier Kohlenwasserstoffradikale R'. In CH_4 ist C = 15 (ebenso im Formaldehyd; in Alkohol und Säure hingegen 9).

Für die *zusammengesetzten Äther* ergiebt sich folgendes: Läfst man an Stelle des basischen H (dem also ein doppelt so grofses Volum zukommt als dem H des Wassers) einen Kohlenwasserstoffrest eintreten, so nimmt dieser einen gröfseren Raum ein, als wenn er an Stelle des letzteren (des H im Wasser) träte. Die Volumvergröfserung erfolgt dabei nur auf Rechnung des C, dessen Volum in CH_3 so grofs wird, wie in CH_4, also 15. Mit dem Hinzutreten eines jeden weiteren C wächst das Volum um 3, also C : 15, C_2 : 18, C_3 : 21 u. s. f. Man kann nun annehmen, dafs der erste C seine Volumgröfse von 15 dauernd beibehält, während alle weiter hinzutretenden C das Volum 3 haben; oder aber, dafs der erste C eine Herabdrückung seines Volums erfährt zu gunsten der Endgruppe CH_2: in C_2H_5 wäre das Volum der C = 12 + 6, in C_3H_7 = 12 + 3 + 6; oder endlich, dafs der letzte C in R' die gleiche Gröfse annimmt wie in Kohlenwasserstoffen: C_1 : 15; C_2 : 9 + 9; C_4 : 9 + 3 + 9. Vf. nimmt letzteres an und erhält:

	Spez. Vol. gef.	Spez. Vol. theoretisch
$CHO_2.CH_3$	60 bei — 8°	60
$CHO_2.C_2H_5$	77 „ —18°	77
$C_2H_3O_2.CH_3$	77 „ — 5°	77
$CHO_2.C_3H_7$	94 „ —15°	94
$C_2H_3O_2.C_2H_5$	94 „ —28°	94
$C_2H_3O_2.C_3H_7$	112 „ 0°	111
$C_3H_5O_2.C_2H_5$	111,6 „ 0°	111
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.
$C_4H_7O_2.C_{16}H_{33}$	364 „ 24°	364.

Bei *Säureanhydriden* hat der die beiden Reste zusammenhaltende O das Volum 8 (wie bei Aldehyden und Ketonen), der C der Gruppe CO erreicht die Gröfse des C in CH_3, also 9. Das Volum der Anhydride ist gleich jenem der zusammengesetzten Äther und der Kohlenwasserstoffe mit gleichem Kohlenstoffgehalte.

Das Volum des *einfachen Äthers* ist um 4 gröfser als das der Kohlenwasserstoffe.

Der Temperatur der einfachen Symmetrie der Elemente nach gruppieren sich die untersuchten Verbindungen also: Die niedrigste Temperatur haben: 1. Die Kohlenwasserstoffe, die einfachen und zusammengesetzten Äther, nach ihnen 2. die Säuren, 3. die Aldehyde und Ketone und 4. die Alkohole und Säureanhydride.

Der Volumgröfse nach zerfallen sie in fünf Gruppen: 1. Aldehyde und Ketone mit dem kleinsten Volum, 2. Säuren, 3. Alkohole, 4. Kohlenwasserstoffe, zusammengesetzte Äther und Säureanhydride, 5. einfache Äther. Bezeichnet man das Volum der Körper der ersten Gruppe mit A, so sind die der folgenden Gruppe: A + 1, A + 4, A + 6, A + 10.

Das Volum einer Verbindung ist also bedungen von dessen Typus. Da aber das Volum des H und O unabhängig ist von der Anzahl O, so ist das Volum des C für das Gesamtvolum ausschlagend. Mit jeder Neueinführung von C wächst bei allen untersuchten Körpergruppen das Volum um 3; somit ist nur die Kenntnis der Volumgröfse von C_1 notwendig, um das Volum von $C_n = C_1 + 3\ (n-1)$ kennen zu lernen; jene ergiebt sich aber aus der folgenden Zusammenstellung:

I. *Einfache Verbindungsformen.*

1. Verbindungen mit dem Volum C_1 : 9.
   Säuren, $C_nH_{2n}O_2 : (C_n)9 + 3\ (n-1) + (H_{2n})\ 7(2_{n-1}) + 14 + (O_2)4{,}2.$
   Alkohole, $C_nH_{2n+2}O : (C_n)\ 9 + 3\ (n-1) + (H_{2n+2})\ 7(2_{n+2}) + (O)\ 4.$
2. Verbindungen mit dem Volum C_1 : 15.
   Aldehyde und Ketone, $C_2H_{2n}O : (C_n)\ 15 + 3\ (n-1) + (H_{2n})\ 7(2_n) + (O)\ 8.$
   Kohlenwasserstoffe, $C_nH_{2n+2} : (C_n)\ 15 + 3\ (n-1) + (H_{2n+2})\ 7(2_{n+2}2).$

II. *Zusammengesetzte Verbindungsformen.*

1. Verbindungen mit dem Volum C_1 : 15.
   Einfache Äther, $C_nH_{2n+2}O : (C_n)\ 15 + 3\ (n-1) + (H_{2n+2})\ 7(2_{n+2}) + (O)\ 4.$

2. Verbindungen mit dem Volum $C_1 : 21$.

Zusammengesetzte Äther, $C_nH_{2n}O_2 : [(C_n)\ 9 + 3\ (n-1) + (H_{2n-1})\ 7(2_{n-1}) + (O_2)4{,}2] + [(C_n)\ 15 + 3\ (n-1) + (H_{2n+1})\ 7(2_{n+1})] = (C_n)\ 21 + 3\ (n-1) + (H_{2n})\ 7(2_n) + (O_2)4{,}2$.

3. Verbindungen mit dem Volum $C_1 : 27$.

Säureanhydride, $C_nH_{2n-2}O_3 : [(C_n)\ 15 + 3\ (n-1) + (H_{2n-1})\ 7(2_{n-1}) + (O)4]_2 + (O)8 = (C_n)27 + 3\ (n-1) + (H_{2n-2})\ 7\ (2_{n-2}) + (O_n)\ 4{,}2 + 8$.

Wie zu sehen, ist das Volum des H 7 und 14; das des O 4 und 8, das des C jedes Multiplum von 3 : 3, 6, 9, 12, 15 . . . . (Fortsetzung.) (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 241 bis 253. Juni.)

D. Tommasi, *Elektrolyse der Salzsäure.* Wenn die Elektroden des Voltameters aus Platin sind, so können je nach der Konzentration der Salzsäure zwei Fälle eintreten. Ist die Säure konzentriert, so wird die positive Elektrode vom Chlor angegriffen und verhält sich dann wie eine lösliche Elektrode; wenn dagegen die Säure verdünnt ist, so bleibt das Platin unangegriffen. Der Vf. hat beide Fälle näher untersucht.

a. *Sehr konzentrierte Salzsäure.* Zwei Mol. Salzsäure in gelöstem Zustande absorbieren bei ihrer Zersetzung 78,6 cal; da aber die positive Elektrode durch das Chlor angegriffen wird, so mufs man von dieser Wärmemenge diejenigen Kalorien abziehen, welche durch die Bildung des gelösten Platinchlorids frei werden und dadurch wird die elektromotorische Kraft, welche zu dieser Elektrolyse nötig ist, geringer. In der That wird die Salzsäure durch 1 Daniell (E = 49 cal), und ein Zinkcadmiumelement (E = 16,6 cal) ziemlich lebhaft unter Entwickelung von Wasserstoff am negativen Pol zersetzt, jedoch ohne Chlorentwickelung am positiven Pole. Schon 1 Daniell allein genügt zur Zersetzung, aber die Elektrolyse geht dann äufserst langsam von statten. Um genaue Resultate zu erlangen, wendete der Vf. ein Daniell- und ein Zinkcadmiumelement (65,6 cal.) an. Nach 24 Stunden dauerte die Gasentwickelung am negativen Pole immer noch fort. Die Flüssigkeit im Voltameter enthielt eine gewisse Menge Platin gelöst. Der Versuch wurde unter Anwendung einer etwas gröfseren elektromotorischen Kraft wiederholt, nämlich unter Benutzung von 2 Daniell = 98 cal. Unter dieser Bedingung ist die Zersetzung der Salzsäure sehr lebhaft, aber trotzdem entwickelte sich im Anfange an der positiven Elektrode kein Gas; erst nach einer Stunde beginnen sich einige Gasblasen zu zeigen. Nach 24 Stunden dauerte die Elektrolyse unter Wasserstoffentwickelung am negativen Pole noch fort; am anderen Pole entwickelten sich Sauerstoffverbindungen des Chlors. Die Flüssigkeit des Voltameters wurde im Wasserbade eingedampft und der Rückstand in einer Atmosphäre von Leuchtgas geglüht, wobei vollkommen reines Platin zurückblieb.

b. *Verdünnte Salzsäure.* Dieselbe wurde durch Mischen von 5 ccm konzentrierter Salzsäure mit 100 ccm Wasser hergestellt. Sobald der Strom geschlossen war, sah man am negativen Pole eine Gasentwickelung eintreten. Nach einiger Zeit färbte sich die Flüssigkeit am positiven Schenkel des Voltameters gelb und Lackmuspapier, welches man hineintauchte, wurde rasch davon entfärbt. Man liefs den Strom 100 Stunden andauern und analysierte dann die Flüssigkeit, wobei nicht die geringste Spur von Platin gefunden wurde. Bei noch verdünnteren Lösungen, bis 1 p. c., waren die Resultate dieselben, woraus folgt, dafs bei allen Verdünnungsverhältnissen stets Sauerstoffverbindungen des Chlors auftreten, vielleicht gemengt mit einigen Spuren von freiem Chlor, welche infolge einer sekundären Wirkung auftreten. Es fragt sich aber, ob diese Sauerstoffverbindungen des Chlors durch Zersetzung des Salzsäurehydrates $ClH{,}6H_2O$ oder durch Einwirkung des Sauerstoffs auf ClH entstehen. Eine Entscheidung dieser Frage ist nicht möglich, denn beide Reaktionen können ebensogut getrennt, als auch gleichzeitig stattfinden. Um sich zu überzeugen, dafs bei der Elektrolyse der Salzsäure wirklich Sauerstoffverbindungen des Chlors auftreten, fällte der Vf. die Flüssigkeit des Voltameters durch einen geringen Überschufs von Silbernitrat, filtrierte dieselbe und versetzte das Filtrat mit Zink und Schwefelsäure. Nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit filtriert und abermals mit Silbernitrat versetzt, wodurch ein Niederschlag von Chlorsilber entstand. Hierdurch ist die Gegenwart von Sauerstoffverbindungen des Chlors, unter denen wahrscheinlich Unterchlorsäure enthalten ist, bewiesen. Bei Anwendung von konzentrierter Säure aber tritt höchst wahrscheinlich keine unterchlorige Säure auf, da diese sich bald mit der vorhandenen Salzsäure in Wasser und Chlor umsetzen würde. (C. r. **95**. 689—91. [16.*] Okt.)

D. J. Djakonoff, *Spezifische Wärme und Verdampfungswärme einiger Alkohole.* Die Bestimmungen geschahen nach Berthelot's Methoden; die der latenten Verdampfungswärme in einem vom Vf. modifizierten Apparate. Erhalten wurden folgende Zahlenwerte:

	Spez. Wärme	Lat. Verdampfungswärme
Normaler Propylalkohol	0,66972	165,92336
Gärungsamylalkohol	0,67902	123,78626
Dimethyläthylcarbinol	0,76952	107,37988

(Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 2. Jan. [3.* Dez. 1881.] St. Petersburg.)

D. Mendelejeff, *Notiz über die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe.* Bei Durchsicht der thermochemischen Daten über Verbrennungswärme kann man sehen, dafs bis nun auf die Befreiung der direkten kalorimetrischen Daten von dem Einflusse physikalischer und mechanischer Änderungen, die die chemische Reaktion begleiten, nicht genügende Rücksicht genommen wird, während dies doch für die Erschliefsung der Relation zwischen Wärme und chemischer Veränderung unbedingt notwendig ist. Wenn z. B. die Verbrennungsprodukte von Kohlenwasserstoffen CO_2 und H_2O auf glühende Kohle wirken, so sind die sich abspielenden Reaktionen nicht nur in volumetrischer, chemischer und mechanischer (die Kohle wird in Gas verwandelt), sondern auch in thermischer Beziehung einander merkwürdig ähnlich, sobald dabei die physikalischen, die letztere Reaktion begleitenden Erscheinungen unberücksichtigt bleiben. Bei der Reaktion $CO_2 + C = CO + CO$ werden aus 2 Vol. CO_2 4 Vol. CO erhalten, somit Wärme verbraucht; da die Verbrennungswärme eines Atoms C 97 cal, die des CO 68,4 cal beträgt, so entspricht der obigen Reaktion die Wärmetönung 97,0—2.68,4 = —39,8 cal. Der zweiten Reaktion $H_2O + C = CO + H_2$ aber entspricht die Gleichung 97,0—68,4—68,4 = —39,8 cal. Vollzöge sich die Verbrennung des H im Kalorimeter nicht unter Bildung flüssigen Wassers, so könnte man meinen, die Verbrennung von CO und H_2 liefere dieselbe Wärmemenge und es entwickele ein C-Atom im Gaszustande beim Verbrennen 2.68,4 = 137 cal, wie es auch schon längst Rankine angenommen hat, in der Voraussetzung, dafs die Umwandlung von C in CO und jene von CO in CO_2 mit derselben Wärmeentwickelung vor sich geht. Diese Voraussetzung führt zu dem ganz wahrscheinlichen Schlusse, dafs die Bildung aller Kohlenwasserstoffe ohne Ausnahme eine exothermische, d. h. wärmeliefernde und nicht absorbierende Reaktion ist. Es ist ganz unwahrscheinlich, dafs z. B. die Bildung von Acetylen mit Wärmeabsorption vor sich geht, während nach Berthelot die Absorption —61 cal, nach Thomsen —48 cal beträgt. Ist die Verbrennungswärme eines Atoms C 137 cal, so mufs nach Berthelots Daten die Acetylenbildung +25, und nach den Daten Thomsen's +32 cal betragen. Die Folgerungen, die sich auf die thermischen Verhältnisse bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Wasserstoff und Kohle (Thomsen) oder Diamant (Berthelot) beziehen, lassen nicht nur die physikalischen und mechanischen Prozesse unberücksichtigt, sondern ihnen liegen auch höchst fictive Reaktionen zu grunde. Selbst wenn eine direkte Bildung aus C und H stattfände, müfste der Verlauf derselben ein anderer sein, als gewöhnlich angenommen wird ($_nC + {}_mH_2$ nach Berthelot oder $^1/_2\,{}_nC_2 + {}_mH_2$ nach Thomsen), da das C-Molekül C_n unstreitig sehr kompliziert ist (vergl. Mendelejeff, Zurn. rusk. chim. obsc. **2**. 28). Überdies ist die bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus C und H frei oder latent werdende Wärme nur unbedeutend, häufig nicht einmal 1 p. c. der Verbrennungswärme (Benzol, Propylen), während die jetzigen Bestimmungsmethoden der letzteren Ungenauigkeiten mit sich führen, die selbst ganze Prozente betragen. Vf. unterzieht nun Thomsen's Schlüsse (Ber. Chem. Ges. **13**. 1321) über den Zusammenhang zwischen Strukturverhältnissen und Verbrennungswärme einer Kritik und hebt dann hervor, dafs die Durchführung der früher angedeuteten physikalisch-mechanischen Korrekturen um so notwendiger sind, als man es häufig mit an und für sich nur kleinen Werten zu thun hat. In keinem anderen als dem gasförmigen Zustande kann man heute die Wärmeverhältnisse als frei vom Einflusse der Gröfsenveränderung innerer Arbeit annehmen; wo man es mit festen oder flüssigen Körpern zu thun hat, mufs die latente Verdampfungs- und Schmelzungswärme berücksichtigt werden, welche freilich noch immer für nur wenig Körper bestimmt sind. Die Verdampfungswärme ist stets verhältnismäfsig gering, so dafs man sich innerhalb gewisser Grenzen eine beiläufige Korrektur erlauben darf, wie z. B. 7 cal für Heptan u. dgl. Eine weitere Korrektion erheischt die etwaige Veränderung der Raumverhältnisse. Vf. stellt in zwei Tabellen (siehe S. 745 und 746) derartig korrigierte Werte für eine Reihe von Körpern zusammen. In der letzten Kolumne der ersten Tabelle und in der ersten Kolumne der zweiten Tabelle sind die Verbrennungswärmen (auf Moleküle bezogen) angeführt, berechnet auf die Verbrennung im Gaszustande und korrigiert für die physikalischen und mechanischen Prozesse. Aus der ersten Tabelle sind die Zahlen der zweiten berechnet. Letztere geben die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe aus CH_4, CO und CO_2 an. (Ist die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes $C_nH_{2m} = T$, so ist seine Bildungswärme aus $CH_4 : {}_nCH_4 - (2n-m)H_2 = 77{,}8n + 56{,}8m + 0{,}57 - T$.

I.

	Molekulare Zusammensetzung	Molekulargewicht H = 1	Zur Verbrennung von ein Mol. (=2 Vol.) erforderliche Atom- oder Volumanzahl Sauerstoff	Volum der Verbrennungsprod. $CO_2 + H_2O$	Kalorimetr. Data. Die brennende Substanz fest, flüss. od. gasf. CO_2 gasf., H_2O flüssig*	Verbrenn.-Wärme unter Berechn. der brenn. Subst. und des H_2O als Gas	Summed. Vol. des brennend. Dampfes und Sauerst. H=1	Volum der Verbrenn.-Produkte H=1	Verbrenn.-Wärme für d. Gaszustand ohne mechan. Arbeit
Wasserstoff . .	H_2	2	1	0+1	g. 68.4 T.	57.7	3	2	57.4
Sumpfgas . .	CH_4	16	4	1+2	g. 213.5 B.	192.1	6	6	192
Äthan . .	C_2H_6	30	7	2+3	g. 373.3 T.	341.7	9	10	342
Propan . .	C_3H_8	44	10	3+4	g. 533.5 T.	490.7	12	14	492
Heptan . .	C_7H_{16}	100	22	7+8	fl. 1137.4 L.	1058.8?	24	30	1062
Äthylen . .	C_2H_4	28	6	2+2	g. 334.8 T.	313.4	8	8	313
Propylen . .	C_3H_6	42	9	3+3	g. 495.2 T.	463.4	11	12	464
Amylen . .	C_5H_{10}	70	15	5+5	fl. 804.4 FS.	756.2	17	20	758
Heptylen . .	C_7H_{14}	98	21	7+7	fl. 1095.0 L.	1027.1?	23	28	1030
Ceten . .	$C_{16}H_{32}$	224	48	16+16	fl. 2476.3 FS.	2313.1?	50	64	2320
Acetylen . .	C_2H_2	26	5	2+1	g. 310.4 T.	299.7	7	6	299
Allylen . .	C_3H_4	40	8	3+2	g. 466.5 B.	445.1	10	10	445
Terpentinol .	$C_{10}H_{16}$	136	28	10+8	fl. 1475.9 FS.	1399.7	30	36	1403
Dipropargyl .	C_6H_6	78	15	6+3	g. 883.2 T.	851.1	17	18	852
Benzol . .	C_6H_6	78	15	6+3	g. 788.0 T.	755.9	17	18	756
Naphthalin. .	$C_{10}H_8$	128	24	10+4	f. 1258.4 R.	1230.6	26	28	1232
Anthracen . .	$C_{14}H_{10}$	178	33	14+5	f. 1775.9 R.	1734.4	35	38	1739
Holzkohle . .	Cx	x12	x2	x+0	f. x 97.0 FS.	?	2+2x	2.x	?
Diamant . .	Cy	y12	y2	y+0	f. y 94.5 FS.	?	2+2y	2.y	?
Kohlenoxyd .	CO	28	1	1+0	f. 68.4 T.	68.4	3	2	68.1

* FS. = Favre und Silbermann. B. = Berthelot. T. = Thomsen. L. = Luginin. R. = Rechenberg. g = gasförmig.

II.

	Verbrennungsw.	Bildungswärme aus CH₄	CO	CO₂
CH_4	192 K	—	+ 47 K	+ 36 K
C_2H_6	342	— 15 K	79	58
C_3H_8	491	— 30	111	79
C_7H_{16}	1061	— 61	268	143
C_2H_4	313	— 43	51	30
C_3H_6	464	— 60	82	50
C_5H_{10}	757	— 83	152	98
C_7H_{14}	1029	— 86	243	168
$C_{16}H_{32}$	2317	—163	582	411
C_2H_2	299	— 86	8	— 13
C_3H_6	445	— 97	44	+ 12
$C_{10}H_{16}$	1401	—168	303	196
Dipropargyl C_6H_6	851	—213	69	5
Benzol C_6H_6	756	—118	174	110
$C_{10}H_8$	1231	—125	246	139
$C_{14}H_{10}$	1738	—364	295	145

(Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 230—38. Mai.)

N. Menschutkin, Zur *Beurteilung der Zulässigkeit der Theorien von Bergmann und Berthelot über die chemischen Reaktionen.* Vf. untersuchte die Einwirkung zweier verschiedener Basen auf eine Säure in molekularen Mengenverhältnissen. Das Resultat war entweder vollständige Verdrängung einer Base durch die andere, entsprechend der Theorie BERGMANN's und der Regel der gröfsten Arbeit BERTHELOT's oder Verteilung der Basen bei Verbindung mit der Säure, entsprechend der Theorie BERTHOLLET's. Keine von diesen Theorieen ist, einzeln für sich genommen, genügend zur Aufklärung der gefundenen Versuchsresultate (wird fortgesetzt). (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** I. 160—61. April [4. März*].)

D. Latschinoff, *Die Ausdehnungsverschiedenheit des Quecksilbers und Ebonits als Vorlesungsexperiment.* Richtet man sich ein Quecksilberthermometer her mit Ebonitreservoir, so erniedrigt sich beim Steigern der Temperatur infolge der Ungleichheit der Ausdehnungskoëffizienten von Quecksilber und Ebonit der Quecksilberstand um ein Bedeutendes. Fafst man bei gewöhnlicher Zimmertemperatur das Reservoir (von den vom Vf. gewählten Dimensionen) mit der warmen Hand an, so genügt dies ein Fallen der Quecksilbersäule um 30 mm zu bewirken; war die Temperatur anfänglich 0° und ist das Thermometer in Wasser von 20° eingesenkt worden, so sinkt das Hg um 90 mm, um dann langsam bis auf 65 mm zurückzugehen. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** II. 202—3. Mai.)

3. Anorganische Chemie.

C. T. Kingzett, Über *aktiven Sauerstoff und die Bildungsweise des Wasserstoffsuperoxyds.* Vortrag, gehalten in der British Association. (Chem. N. **46.** 141—42. 29. Sept.)

Fr. Stolba, *Verarbeitung von Tellurerz.* Vf. hatte gröfsere Mengen Siebenbürgischen Nagiagit zu verarbeiten und schlug dabei mit gutem Erfolge nachstehendes Verfahren ein. Das Nagiagitmehl enthielt als fremde Bestandteile namentlich Quarz, Calcit, Dolomit, Sphalerit etc. Das Rohmaterial wurde zuerst (nach BERTHIER) mit verdünnter Salzsäure erschöpft, dann mit konzentrierter Salzsäure. Die sauren Lösungen wurden dekantiert; sie enthielten keinerlei seltene Metalle. Der unlösliche Teil wurde weiter mit konzentrierter Salzsäure unter allmählicher Zuthat roher Salpetersäure erhitzt, bis der Rückstand weifs erschien, ein Zeichen der vollständigen Zersetzung des Nagiagits. Alles Gold und der gröfste Teil Tellur ist in der Lösung enthalten; der Rest enthält aufser den in Königswasser überhaupt unlöslichen Mineralien vornehmlich Bleichlorid und etwas Silberchlorid. Die Lösung wurde durch Asbest filtriert, dann so lange mit Wasser verdünnt, als sich ein Niederschlag bildete. Letzterer enthält einen grofsen Teil Tellur als tellurige Säure, die Lösung alles Gold, einen Teil Tellur und andere Metallchloride. Das Gold wurde mit krystallisiertem Eisenvitriol gefällt, das gesammelte Goldpulver mit Wasser, dann mit Salzsäure, weiter mit konzentrierter Ätzlauge und endlich mit konzentrierter Schwefelsäure ausgewaschen. Es ist alsdann sehr rein und läfst sich mit Borax zum Regulus schmelzen. Aus der goldfreien Lösung wurde Tellur wie folgt ausgefällt. In die Flüssigkeit wurden Stangen oder Blechstücke blanken Schmiedeeisens gelegt und etwas frisch bereitete Zinnchlorürlösung zugesetzt, wodurch das Tellur leicht und schnell

reduziert wird (überdies freilich auch Cu und Sb). Die vollständige Reduzierung erkennt man mittels Zinnchlorür.

Die noch bleibende Flüssigkeit ist wertlos. Die rohe durch Fällung mit Wasser erhaltene tellurige Säure wurde längere Zeit mit ziemlich konzentrierter Sodalösung gekocht, worin sie sich unter Bildung des Na-Salzes leicht löst; das im Niederschlage enthaltene Antimonoxychlorid geht dabei in unlösliches Oxyd über. Aus der alkalischen Lösung wurde das Tellur dadurch gefällt, daſs der reinen siedenden Flüssigkeit allmählich Stärkezucker oder invertierter Zucker zugesetzt wurde. Das gut ausgewaschene und getrocknete Tellurpulver wird durch Erhitzen zum Zusammenbacken gebracht und unter Salpeter geschmolzen. Das so erhaltene Tellur ist dann ungewöhnlich rein und schön. Ähnlich wurde auch jenes Tellur verarbeitet, das mittels Eisen reduziert wurde; seine Lösung in Königswasser wird nämlich mit überschüssiger Soda gekocht u. s. f. (Listy chem. **6.** 216—19. Mai. Prag, Techn. Labor. der böhm. Technik.)

A. Lidoff und **W. Tichomiroff,** *Bildung von Hypochloriten und Chloraten bei der Elektrolyse von Chloriden.* Die Vff. erhielten bei der Elektrolyse von wässerigen NaCl-, KCl- und $CaCl_2$-Lösungen mittels einer Pramm'schen Maschine unter sehr rauher Aufzehrung der Kohlenelektroden, Hypochlorite und Chlorate der betreffenden Metalle, offenbar infolge sekundärer Einwirkung des elektrolytischen Cl auf zuvor gebildete Laugen. Ob diese Methode von praktischer Bedeutung wäre, sollen weitere Versuche lehren. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 212—19. Mai [20. März] 1882.)

K. Preis, *Schwefelverbindungen des Arsens.* Beim Einwirkenlassen von Natriumsulfhydrat auf As_2O_3 und Schwefelblüte erhielt Vf. granatfarbene hexagonale Tafeln, deren Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften mit jener Verbindung übereinstimmen, die Nilson beim Studium der Einwirkung von Sodalösung auf As_2S_3 in geringer Menge erhielt. Nilson faſst seine Verbindung als $Na_2O.2(As_2S_3O_2).7H_2O$ auf und erklärt das überschüssig gefundene As aus einer Verunreinigung mit As_2O_3. Die angeführte Formel verlangt gegen 10 p. c. O, während nur 3 p. c. gefunden wurden. Vf. hält daher die Verbindung für $2Na_2O.As_2O_3.5As_2S_3.15H_2O$. Auch glaubt Vf., daſs mancher der jetzt als Sulfarsenite geltenden Verbindungen eine andere Zusammensetzung entspricht. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Sitzungsber. des böhm. Naturf.-Ver. Mai.)

Harold B. Dixon, *Über den Einfluſs des Wasserdampfes auf die Explosion von Kohlenoxyd und Sauerstoff.* Vor zwei Jahren (**81.** 178) teilte der Vf. mit, daſs ein vollkommen trocknes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch den elektrischen Funken nicht entzündet wird, wohl aber, wenn man eine geringe Menge Wasserdampf zutreten läſst. Der Einfluſs des letzteren wurde dahin erklärt, daſs er sich zuerst mit dem Kohlenoxyd in Wasserstoff und Kohlensäure umsetzt und daſs ersterer dann mit dem freien Sauerstoff die Explosion giebt.

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2$$
$$H_2 + O = H_2O.$$

Das hierdurch wieder regenerierte Wasser würde dieselbe Erscheinung noch einmal veranlassen können, u. s. f. Seitdem ist die Richtigkeit dieser Annahme durch neuere Versuche bestätigt worden, welche der Vf. über die unvollkommene Verbrennung eines Gemenges von Kohlenoxyd und Wasserstoff und über die Geschwindigkeit der Explosion von Kohlenoxyd und Sauerstoff, gemischt mit verschiedenen Mengen von Wasserdampf ausgeführt hat.

Eine Glasröhre von 18″ bis 2′ Länge, an dem einen Ende geschlossen, dort wie ein Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen, und nahe am anderen Ende in einem Winkel von 60° umgebogen, wurde über Quecksilber, welches auf 130° erhitzt war, mit dem trocknen Gasgemenge zum Teil gefüllt, so daſs sich das letztere in dem längeren Arme ansammelte. Hierauf brachte man etwas wasserfreie Phosphorsäure hinein, indem man letztere in ein kleines erhitztes Glasröhrchen füllte, dieses unter das Quecksilber in den kurzen Arm der Röhre steckte und die Säure mittels eines heiſsen Glasstabes hindurchstieſs. Nachdem der Apparat mehrere Tage lang ruhig gestanden hatte, lieſs man mittels einer Leidener Flasche elektrische Funken hindurchschlagen. Hierbei muſs man Sorge tragen, daſs keine Phosphorsäure zwischen die Platindrähte kommt, weil in diesem Falle durch die Hitze der elektrischen Entladung aus dieser etwas Wasserdampf entwickelt werden kann, welcher dann sofort die Explosion bewirkt. In dieser Weise wurden mehrere Versuche mit einem Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff in dem Verhältnisse wie beide Kohlensäure bilden würden, wiederholt und zwar nicht nur unter Anwendung der Funken einer Leidener Flasche, sondern auch einer Holtz'schen Maschine und eines kräftig wirkenden Funkeninduktors, wodurch die Platindrähte zu heller Rotglut erhitzt wurden, ohne daſs eine Explosion eintrat. Andere Röhren, welche der Ent-

ladung der Leidener Flasche widerstanden, explodierten nach einigen Minuten sobald die Drähte unter Anwendung des Induktionsfunkens glühend geworden waren. Dies mag vielleicht daher rühren, daſs im Platin occludierter Wasserstoff frei wurde und sich mit dem Sauerstoff zu Wasser verband.

Um diese Erscheinung in Form eines *Vorlesungsversuches* zu demonstrieren, wendet man am besten eine W-förmige, an beiden Enden offene Glasröhre an; die beiden offenen Enden der Röhre sind kurz und die Platindrähte an der höchsten Stelle der mittleren Biegung eingeschmolzen. Diese Röhre wird mit heiſsem Quecksilber gefüllt, zu welchem Behufe man sie an dem einen Ende mit einem Kautschukstöpsel verschlieſst; dann bringt man, indem man die kurzen Arme in Quecksilber taucht, ein trocknes Gemenge von 5 Vol. Luft und 2 Vol. Kohlenoxyd hinein; ebenso ein wenig wasserfreie Phosphorsäure. Nach einigen Minuten kann man den Funken durchschlagen lassen, ohne daſs Explosion eintritt. Wenn man nun mittels einer Pipette einen Tropfen Wasser in den einen Arm eintreten und dann den Funken durchschlagen läſst, so explodiert das Gas in dem feuchten Schenkel der Röhre und nicht in dem trocknen. Die Beimengung von Stickstoff macht eine gröſsere Menge Wasserdampf nötig. (British Asociation 1882; Chem. News. **46.** 151. 6. Oct.)

Harold B. Dixon, *Über die Geschwindigkeit der Explosion eines Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff mit wechselnden Mengen von Wasserdampf.* Der Vf. hat diese Geschwindigkeit zuerst beobachtet, indem er durch ein mit der Explosionsröhre verbundenes Quecksilbermanometer den Druck bestimmte. Das Manometer war U-förmig gebogen und an seinem geschlossenen Schenkel mit einem Index versehen, ähnlich dem im Six'schen Maximum- und Minimumthermometer. Derselbe wurde durch den Druck emporgehoben und blieb am höchsten Punkte stehen. Bei jedem Versuche wurden gleiche Gasmengen und gleiche Temperatur angewendet. An der Biegung des Manometers war die Röhre durch zwei aufgeblasene Kugeln erweitert, welche als Reservoir für das Quecksilber dienten, um zu verhüten, daſs Luft aus dem offnen Schenkel in den geschlossenen übertritt. Da bei allen Versuchen die durch die Explosion entwickelte Wärmemenge dieselbe war, und auch die abkühlende Oberfläche immer gleich blieb, so muſs durch eine raschere Explosion das Gas stärker erhitzt und infolge dessen auch das Quecksilber im Manometer höher hinauf getrieben werden, als durch eine langsamere. Bei zwei Versuchen war nur eine Spur Wasserdampf in dem Gasgemenge vorhanden, welcher durch eine nicht ganz vollkommene Trocknungsmethode übrig geblieben war. Es zeigte sich, daſs diese Menge eben ausreiche, eine langsame Explosion zu bewirken, sobald der Strom einer Ruhmkorff'schen Spirale hindurchgeleitet wurde. Es dauerte mehr als zwei Sekunden, bevor die Flamme das ganze Gasgemenge, welches in der Röhre eine Länge von 500 mm einnahm, passierte. Bei den drei folgenden Versuchen wurden abgemessene Mengen Wasserdampf hineingebracht, doch so, daſs das Gas noch unterhalb seines Sättigungspunktes blieb. Bei den letzten zwei Versuchen endlich lieſs man soviel Wasserdampf eintreten, daſs der Sättigungspunkt nicht nur erreicht, sondern auch noch Wasser auf der inneren Wand der Röhre niedergeschlagen war. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsresultate zusammengestellt.

	Spannung des Gasgemenges mm	Spannung des Wasserdampfes mm	Stand des Eudiometers vor der Explosion	Stand des Eudiometers nach der Explosion	Druck nach Angabe des Manometers mm	Temper. der Gase	Länge der Gassäule mm
1	200	Spur	229	236	562	33	500
2	„	Spur	„	236,2	563	33,2	500
3	„	8,7	„	249,2	620	33	505
4	„	9,4	„	249,6	622	33,5	505
5	„	25	„	249,4	621	34	514
6	„	38	„	252,6	638	33,3	524
7	„	40	„	252,6	638	34	525

Vor jedem Versuche wurde das Quecksilber im Manometer wieder auf die Marke 229 der Skala gebracht, welche einem Drucke von 533 mm in dem geschlossenen Schenkel entsprach. (British Association 1882; Chem. N. **46.** 152. 6. Okt.)

Paul Sabatier, *Über die Schwefelverbindungen des Siliciums.* A. Colson hat vor kurzem (S. 450) eine Untersuchung über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf das Silicium veröffentlicht. Er macht darin Angaben über die Bildung zweier Verbin-

dungen, denen er die Formeln SiS und SiSO giebt. Der Vf. hat schon früher (**80.** 353) Verbindungen dieser Art untersucht und giebt in dem folgenden eine Vervollständigung seiner Beobachtungen.

Wenn man einen Strom von reinem und trocknem Schwefelwasserstoff auf rotglühendes krystallisiertes Silicium einwirken läſst, so findet ein lebhafter Angriff statt; alles Silicium verschwindet und im kälteren Teile der Röhre setzt sich ein Ring einer braunen Substanz ab, in dessen Zentrum schöne weiſse Nadeln von SiS_2 sich befinden. Jenseits dieses Ringes ist die Röhre mit einem hellorangegelben Pulver ausgekleidet, von welchem ein Teil in Form eines Rauches durch das austretende Gas aus der Röhre fortgeführt wird. Diese gelbe, pulverförmige Substanz, sowie die braune Masse scheinen mit den von Colson beobachteten Körpern identisch zu sein. Die braune Substanz hat eine veränderliche Zusammensetzung, indem der Schwefelgehalt zwischen 50 bis 59,1 p. c. variiert. Mit Wasser behandelt entwickelt sie viel Schwefelwasserstoff und hinterläſst einen braunen Rückstand, welcher sich in Ammoniak und Kalilauge unter Entwickelung von Wasserstoff vollständig löst. Der Vf. schlieſst hieraus, daſs diese braune Substanz entweder ein Gemenge von SiS_2 und amorphen Silicium, oder ein Gemenge von SiS_2 mit einem niedrigeren Sulfid ist. Auſser dem genannten Ring findet man in der Röhre immer noch einen Ansatz von Siliciumkrystallen, welche mitunter ziemlich lange, gestreifte Nadeln bilden; demnach scheint der braune Körper ein Gemenge von amorphem Silicium und gewöhnlichem Siliciumsulfid zu sein, was übrigens auch durch die thermische Untersuchung bestätigt wird. Der Vf. erklärt diese Reaktion, sowie den Transport des krystallisierten Siliciums, indem er annimmt, daſs sich bei hoher Temperatur ein flüchtiges Subsulfid bildet, welches sich bei niedrigerer Temperatur in gewöhnliches Sulfid SiS_2 und in Silicium zerlegt. Diese Annahme hat nichts Unwahrscheinliches, da Troost und Hautefeuille für das Siliciumsesquichlorid nachgewiesen haben, daſs es sich bei 1200° bildet und bei 800° wieder zersetzt.

Was die gelbe Substanz betrifft, so wurde durch die Analyse darin stets ein Schwefelgehalt von 65 p. c. gefunden, während die Formel SiS_2 69,5 und die Formel SiS nur 53 p. c. verlangt. Sie scheint zum gröſseren Teile aus gewöhnlichem Sulfid zu bestehen, aber da die mit Wasser entwickelte Wärme immer gröſser als für das gewöhnliche Sulfid ist, so scheint daraus zu folgen, daſs sie eine gewisse Menge von Subsulfid enthält, welches mit weniger Wärme gebildet wird und bei Berührung mit Wasser mehr Wärme entwickelt. Dieses Subsulfid würde der vollständigen Zersetzung durch die rasche Abkühlung entzogen sein; was seine Zusammensetzung betrifft, so scheint ihm die Formel Si_3S_4 zuzukommen. (Bull. Par. **38.** 153—154. 5. Sept.)

D. Tommasi, Über *nascirenden Wasserstoff.* Seit mehreren Jahren beschäftigt sich der Vf. mit der Erörterung der Frage, ob die stark reduzierenden Eigenschaften des nascirenden Wasserstoffs auf einer allotropischen Modifikation desselben oder auf gewissen thermischen Eigentümlichkeiten desselben beruhen. Es wurde die Mehrzahl der Reduktionen geprüft die nach gewöhnlicher Annahme dem nascirenden Wasserstoff zugeschrieben werden, z. B. die Reduktion des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, der Chlorsäure und der Chlorate, des überchlorsauren Kaliums, des Eisenchlorids, der Nitrate und des Chlorals. Folgendes sind die Resultate:

1. Chlorsilber in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser suspendiert, wurde mit Natriumamalgam behandelt. Der Versuch dauerte 40 Minuten und wurde im Dunkeln ausgeführt. Das Chlorsilber blieb vollständig weiſs und hatte also keine Reduktion erlitten. Die davon abgegossene Flüssigkeit enthielt keine Spur Chlornatrium. Ebenso verhielt sich das Brom- und das Jodsilber. Andererseits vermag ein elektrischer Strom das in angesäuertem Wasser suspendierte Chlorsilber zu reduzieren.

2. Eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorat wurde mit Schwefelsäure versetzt, und dann in zwei Teile geteilt. In die eine Hälfte brachte man Zink, in die andere Natriumamalgam. Die Reaktion wurde zu gleicher Zeit unterbrochen und zwar zu einer Zeit, wo noch Natriumamalgam und Zink vorhanden und die Säure noch nicht vollkommen neutralisiert war. Man filtrierte beide Lösungen und versetzte sie mit Silbernitrat. Die mit Zink versetzte Lösung gab einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, während die andere Lösung vollkommen klar blieb. Die Chlorsäure und die Chlorate des Natriums, Bariums, Kupfers, Bleis und Quecksilbers wurden ebenfalls in keiner Weise durch Natriumamalgam reduziert, und zwar ebenso wenig in neutraler, als auch in saurer und alkalischer Lösung. Elektrolytischer Wasserstoff ist ebenfalls ungeeignet das Kaliumchlorat zu reduzieren.

3. Eine Lösung von chemischreinem Kaliumperchlorat wurde mit verschiedenen Reduktionsmitteln behandelt. Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wurde keine Reduktion bewirkt, selbst nicht in der Wärme, ebensowenig durch Magnesium und verdünnte Schwefelsäure. Eine gewisse Menge des Perchlorats wurde in einer konzentrierten,

siedenden Lösung von Kupfersulfat gelöst und in diese Lösung dann ein Zinkstab gestellt. Alsbald begann eine heftige Reaktion unter lebhafter Wasserstoffentwickelung, allein das Perchlorat erlitt doch keine Reduktion. Das Perchlorat wird ebensowenig durch Natriumamalgam, durch Zink und Kalilauge in der Wärme etc. reduziert, es widersteht also den heftigen Reduktionsmitteln. Dagegen wird es leicht durch eine Verbindung, welche keinen Wasserstoff entwickelt, nämlich durch Natriumhydrosulfit, reduziert. Die Einwirkung des Hypersulfits erfolgt jedenfalls nach der Gleichung:

$$4SO_2HNa + ClO_4K = KCl + 4SO_3NaH.$$

Aus diesen Reaktionen, welche der Vf. noch durch Aufzählung zahlreicher anderer vermehren könnte, ergiebt sich, dafs der nascirende Wasserstoff je nach der Reaktion, welcher er seine Entstehung verdankt, verschieden wirkt. Wenn er mit einer gröfseren Affinität begabt ist, als der gewöhnliche Wasserstoff, so kann dies nur darin begründet sein, dafs er in dem Moment, in welchem er aus einer Verbindung austritt, mit der ganzen Wärmemenge vergesellschaftet ist, welche während seiner Abscheidung frei wird. Demnach ist nascirender Wasserstoff synonym mit Wasserstoff plus Wärme.* In der That können alle Reduktionen, welche durch den nascirenden Wasserstoff hervorgebracht werden, ebensogut auch durch gewöhnlichen Sauerstoff bei erhöhter Temperatur bewirkt werden. Die Verschiedenheiten, welche nascirender Wasserstoff aus verschiedener Quelle zeigt, erklären sich dann daraus, dafs bei den verschiedenen Reaktionen auch verschiedene Wärmemengen entwickelt werden. (Bull. Par. **38**. 148—52. 5. Sept.)

Radulovic, *Einige Bedingungen der Bildung von Wasserstoffdioxyd bei der Oxydation der Terpene.* (Žurn. rusk. chim. obsc. **14**. 176—190. April [4. Februar.] Orel.

Ant. Belohoubek, *Über krystallisierte Kalihydrate.* Vf. gelang es im Laufe längerer Zeit zwanzig krystallisierte Verbindungen der Zusammensetzung $nKOH + mH_2O$ zu erhalten. Die Methoden der Darstellung sind die gewöhnlich zur Darstellung von krystallisierten Substanzen angewendeten: entweder wurde festes KOH geschmolzen, oder wässerige, resp. alkoholische Lösungen dem Verdunsten überlassen. BERTHELOT's Mutmafsung der Existenz zahlreicher Kalihydrate ist damit bestätigt. (Sitzungsber. der böhm. Naturf.-Vers. Mai.)

A. Ditte, *Verbindungen des Zinndisulfids und des Zinndiselenids,* Wenn man lösliche Sulfide auf die Sulfide oder die Selenide des Zinns einwirken läfst, so erhält man gut krystallisierte Salze, welche den Stannaten analog sind und in denen der Sauerstoff durch Schwefel oder durch Selen ersetzt ist. Der Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt:

Kaliumsulfostannat, $SnS_2,KS,3HO$;
Kaliumselensulfostannat, $SnSe_2,KS,3HO$;
Kaliumselenstannat, $SnSe_2,KSe,3HO$;
Natriumsulfostannat, $SnS_2,NaS,3HO$;
Ammoniumsulfostannat, $3SnS_2,NH_4S,6HO$;
Ammoniumselensulfostannat, $3SnSe_2,NH_4S,3HO$;
Bariumsulfostannat, $SnS_2,BaS,8HO$;
Strontiumsulfostannat, $SnS_2,SrS,12HO$;
Calciumsulfostannat, $SnS_2,2CaS,14HO$.

(C. r. **95**. 641—44. [9.*] Okt.)

---

* Wenn man den nascirenden Wasserstoff dementsprechend durch die Formel $H + \alpha$ bezeichnet, und unter α die Kalorien versteht, welche bei der Entwickelung des Wasserstoffs frei werden, so erhält man für α die folgenden Werte:

$SO_4H_2 + Zn + Aq;\ \alpha = 38$ cal.
$SO_4H_2 + Cd + Aq;\ \alpha = 23{,}8$ „
$SO_4H_2 + Mg + Aq;\ \alpha = 112$ „
$2ClH + Zn + Aq;\ \alpha = 34{,}2$ „
$2BrH + Zn + Aq;\ \alpha = 34{,}2$ „
etc. etc.

Hiernach ist der Wert von α für jede chemische Reaktion verschieden, und infolge dessen wird auch der Wasserstoff um so aktiver sein, je mehr der Wert von α sich erhöht. Für Natriumamalgam ist α ungefähr 112 cal.

Fr. Stolba, *Darstellung von Kupfersulfid.* Vf. reduziert das Sulfat mittels Schwefel. Das so erhaltene Sulfid läfst sich jahrelang unoxydiert aufbewahren. (Sitzungsber. der böhm. Naturf.-Vers. Mai.)

Malvern W. Iles, *Vanadin in Leadville-Erzen.* (The Engin. and Mining Journ. 1882. 6. Mai; B.-H.-Z. **41.** 413. 13. Okt.)

Kleine Mitteilungen.

Reinigung des Schwefelkohlenstoffes, nach P. Palmieri. Nachdem man die Wasserschicht entfernt hat, mit der der Schwefelkohlenstoff des Handels gewöhnlich bedeckt ist, fügt man auf je 100 Tle. Schwefelkohlenstoff 2 bis 3 Tle. entwässerten Kupfervitriol hinzu und schüttelt um. Wenn sich der ganz schwarz gewordene Kupfervitriol abgesetzt hat und kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr zu bemerken ist, filtriert oder dekantiert man. Absolute Reinheit erzielt man, wenn man nun den Schwefelkohlenstoff noch über etwas entwässertem Kupfervitriol rektifiziert. Um den Schwefelkohlenstoff, der auf diese Weise jeden unangenehmen Geruch verlieren soll, dauernd rein zu erhalten, kann man ihn immer in Berührung mit etwas wasserfreiem Kupfervitriole lassen. Der verbrauchte Kupfervitriol kann durch Glühen, Behandeln mit Schwefelsäure und abermaliges Glühen wieder zu einer neuen Reinigung brauchbar gemacht werden. Über Reinigung des Schwefelkohlenstoffes mittels übermangansaurem Kali nach Allary vergl. **31.** 435. (Ztschr. anal. Chem. **21.** 254.)

Gold in den deutschen Reichssilbermünzen, von E. Dannenberg. Es ist bekannt, dafs in den früheren Silbermünzen, etwa bis zum Schlusse des vorigen Jahrhunderts, stets kleine Mengen Gold enthalten waren. Ebenso bekannt ist die unter dem Namen Affinieren, Affination gelegentlich der Einführung der Frankenrechnung in Frankreich ausgeführte Scheidung dieses Goldgehaltes aus den damals dort eingezogenen bisherigen Silbermünzen. Bei der Einführung der Markrechnung in Deutschland hat man wohl die betreffende Arbeit nicht, wie einst in Frankreich, lohnend gefunden, denn man hat den Goldgehalt der eingezogenen Münzen, unter denen sich jedenfalls viele alte befunden haben, darin sitzen lassen. Bei der Bereitung von salpetersaurem Silber, wozu 12 Mk. in 50 Pfennigstücken verwendet wurden, erhielt Vf. zwischen 5 und 6 mg Gold. 6 mg entsprächen gerade einem Pfunde in einer Million Mark. (Pharm. Centralh. **23.** 523. 2. Nov. 1881.)

Herstellung basischer Ofenfuttermaterialien, von Otto Jungmann und H. Uelsmann in Königshütte (Oberschlesien.) [D. P.]. Das Verfahren zur Herstellung der Grundmasse besteht darin, dafs gemahlener phosphorarmer Kalk oder Knochenasche unter Beimengung von einigen Prozenten Alkalien als Bindemittel mit Wasser zu einer feuchten Masse angemacht wird. Diese wird entweder in den Ofen gestampft oder zu Ziegeln, Düsen, Muffeln oder anderen Gegenständen geformt und bei starker Glühhitze gebrannt. (Österreich. Zeitschrift **30.** 552. 14. Okt. 1881.)

Bemerkungen über das Puddeln des Eisens. Zur Erzielung besserer Qualität und geringeren Abbrandes fügt man zur Charge von 220 kg Roheisen, sobald dasselbe anfängt zu schmelzen, ein Gemenge von 1200 g doppeltkohlensaurem Natron und 800 g Kalk, dann, wenn das Bad ganz in Flufs ist, nochmals 800 g doppeltkohlensaures Natron hinzu. Es bildet sich dann ein basisches Silicat, welches Phosphor und Schwefel aufnimmt. (Aus L'ancre de St. Dizier nach Stahl und Eisen 1882. Nr. 8; B.-H.-Ztg. **41.** 415.)

Patente: H. Böckel, Stafsfurt. *Verarbeitung von Kainit* und anderer schwefelsaurer Doppelsalze des Kaliums und Magnesiums unter Anwendung von Chlorcalcium. (D. P. 14938. 5. Febr. 1881.) — F. J. Bolton und J. A. Wanklyn, London. *Fabrikation künstlichen Düngers.* Superphosphat wird mit Säure behandelt und die Lösung des Calciumphosphates mit Ammoniakwasser vermischt und eingedampft. (E. P. 5173. 10. Dez. 1880.) — Bonneville, Paris. *Salpetersäure- und Salpetrigsäureäther von Zucker.* Zucker, der mit einem Gemische von Salpeter- u. Schwefelsäure behandelt worden ist, erteilt den Pflanzenfasern ein aufserordentliches Vermögen, sich mit Farbstoff zu verbinden und bringt grofsen Glanz hervor. Der Stoff ist ferner Ersatz für Kollodium und Firnifs. (E. P. 814. 25. Febr. 1881.) — H. Bornträger, Würzburg.

Darstellung von arsenfreier und selenfreier Schwefelsäure aus den Sodarückständen des Leblanc-Verfahrens mit Hilfe von Kiesabbränden. Auslaugen der Rückstände, Zusammenrühren der Schwefellauge mit gemahlenen Kiesabbränden, wobei sich Schwefeleisen bildet, Filtrieren und Rösten des Schlammes. (D. P. 15757. 8. März. 1881.)

Inhalt: Alexejeff, V., Einfluſs des Aggregatzustandes auf die Löslichkeit 739. — Belohoubek, A., Krystallisierte Kalihydrate 750. — Böckel, H., Verarbeitung von Kaïnit 751. — Bolton, F. J., und J. A. Wanklyn, Fabrikation künstlichen Düngers 751. — Bonneville, Salpetersäure- und Salpetrigsäureäther von Zucker 751. — Borgmann, J. J., Photoelektrische Batterie 737. — Bornträger, H., Darst. von arsen- und selenfreier Schwefelsäure 751. — Butleroff, A., Über Atomgewichte 740. — Dannenberg, E., Gold in den deutschen Reichsilbermünzen 751. — Ditte, A., Verbb. des Zinndisulfids und des Zinndiselenids 750. — Dixon, H. B., Einfluſs des Wasserdampfes auf die Explosion von Kohlenoxyd und Sauerstoff 747; Geschwindigkeit der Explosion eines Gemenges von Kohlenoxyd und Sauerstoff 748. — Djakonoff, D. J., Spezifische Wärme und Verdampfungswärme einiger Alkohole 743. — Iles, M. W., Vanadin in Leadville-Erzen 751. — Janecek, G., Elektrolyse von Salzlösungen 737. — Jungmann, O., und H. Uelssmann, Herstellung basischer Ofenfuttermaterialien 751. — Kingzett, C. T., Aktiver Sauerstoff und Bildungsweise des Wasserstoffsuperoxydes 746. — Krajevic, K., Leitungsfähigkeit des Vakuums 737. — Latschinoff, D., Ausdehnungsverschiedenheit des Quecksilbers und des Ebonits 746. — Lidoff, A., und W. Tichomiroff, Bildung von Hypochloriten und Chloraten bei der Elektrolyse von Chloriden 747. — Lossen, W., Spezifische Volumina flüssiger Verbindungen 739. — Mallard und Le Chatelier, Fortpflanzung der Flamme in brennbaren Gasgemengen 738. — Mendelejeff, D., Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe 744. — Menschutkin, N., Theorien über chemische Reaktionen 746. — Neesen, Aufrechterhaltung konstanter Temperaturen 737. — Nicol, W. W. J., Ausdehnungskoëffizient von Natriumsulfatlösungen 739. — Palmieri, P., Reinigung des Schwefelkohlenstoffes 751. — Perkin, W. H., Leuchtende unvollkommene Verbrennung von Äther 739. — Pilcikoff, N., Bestimm. der Brechungsindices der Flüssigkeiten 737. — Potylizin, A., Einfluſs der Massen auf die gegenseitige Ersetzung der Haloide 739. — Preis, K., Schwefelverbb. d. Arsens 747. — Puddeln d. Eisens 751. — Radulovic, Bild. v. Wasserstoffdioxyd bei d. Oxydat. der Terpene 750. — Rogowsky, E. A., Maxwell'sche Theorie der Gase 737. — Sabatier, P., Schwefelverbindungen des Siliciums 748. — Salfejeff, M., Spez. Vol. der Elemente 740. — Spring, W., Ausdehnung isomorpher Salze 739. — Stolba, Fr., Verarbeitung von Tellurerz 746; Darstellung von Kupfersulfid 751. — Stoljetoff, A. G., Kritischer Zustand der Körper 740. — Thomson u. Bloxam, Krystallisation übersättigter Lösungen 739. — Tommasi, D., Elektrolyse der Salzsäure 743; Nascierender Wasserstoff 749. — Zander, A., Spezifische Volumina einiger Allyl- und Propylverbindungen 739. — Zuk, K., und A. Nadezdin, Absolute Siedetemperatur der Flüssigkeiten 740.

ANZEIGEN.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Die Chemie des Steinkohlenteers
mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe
von
Dr. Gustav Schultz,
Privatdocent der Chemie an der Universität Straſsburg i. E.

In zwei Abteilungen. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.
Erste Abteilung. Preis 12 Mark. Zweite Abteilung. Preis 20 Mark.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Kontinentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 48. **Chemisches Central-Blatt.** 29. Novemb. 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

A. Bartoli und **G. Papasogli**, *Elektrolyse binärer und anderer Verbindungen mittels Kohleelektroden.* Im weiteren Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Elektrolyse verschiedener Flüssigkeiten mittels Elektroden aus Kohle oder Graphit (vergl. S. 161 und 470) haben die Vff. Lösungen elektrolysiert: von Chlorwasserstoffsäure, Chlorüren, Bromwasserstoffsäure, Bromkalium, Jodwasserstoff, Jodkalium, Cyankalium, Fluorwasserstoff, Schwefelnatrium, Schwefelammonium, arseniger Säure, antimonsaurem Kali, Borsäure, Mellithsäure, Schwefelsäure, Sulfaten, Nitraten, Oxalaten, Formiaten, Acetaten, Hypochloriten, Permanganaten, Chloraten, Salpetersäure, Chromsäure, Natriumdisulfid und Pyrogallussäure. Von dieser ausgedehnten Versuchsreihe nebst ihren analytischen Belegen können hier unter Hinweis auf das Original nur die allgemeinen Resultate angeführt werden, welche die Vff. in nachstehenden Sätzen zusammengefaſst haben:

In allen den Flüssigkeiten, in welchen die Elektrolyse an der Anode nicht Sauerstoff entwickelt, zerfallen die Gaskohle, die Holzkohle oder der Graphit, die als positive Elektroden benutzt worden sind, nicht und erfahren keinen merklichen Gewichtsverlust. In den Flüssigkeiten hingegen, in denen die Elektrolyse freien Sauerstoff auf die Anode bringt, werden die Gaskohle, die Holzkohle und der Graphit, die als positive Elektroden benutzt werden, verzehrt, indem sie zum Teil zerfallen, und es bilden sich Kohlenstoff, Anhydride und Kohlenstoffoxyde (deren relative Menge abhängt von der Intensität des Stromes und von der Oberfläche des positiven Poles), sowie andere Produkte, welche nach der Natur der Kohle verschieden sind.

Der als positive Elektrode in diesen Flüssigkeiten benutzte Graphit erzeugt keine Färbung der Elektrolyte, während hingegen die Gaskohle und die Holzkohle, nachdem sie durch Chlor bei hoher Temperatur gereinigt worden, sehr intensive schwarze Färbungen erzeugen im Wasser, in den alkalischen Lösungen und in denen einiger Säuren und einiger Salze dieser Säuren.

Die Gaskohle und die Holzkohle, die als positive Elektroden benutzt worden in den Lösungen der Säuren oder der neutralen Salze, deren Elektrolyse Sauerstoff an der Anode entwickelt, bildet hauptsächlich, sogar ausschlieſslich (neben CO und CO_2-Gas) eine schwarze feste Substanz, welche Mellogen genannt wurde, deren Zusammensetzung dargestellt wird durch die Formel $C_{11}H_2O_4$, oder durch ein Multiplum derselben, und nur Spuren von Benzocarbonsäuren; und in den Lösungen der Phosphorsäure oder der Fluorwasserstoffsäure oder des antimonsauren Kalis eine dem Mellogen wegen ihrer Eigenschaften analoge Substanz, die aber Phosphor enthält, oder Fluor, oder Antimon, je nach den benutzten Elektrolyten.

Hingegen erzeugt der Graphit, der als positive Elektrode benutzt wird, in denselben Flüssigkeiten, auſser den Gasen CO und CO_2, hauptsächlich Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$, oder eine analoge Verbindung, die aber Phosphor oder Fluor oder Antimon enthält, wenn der Elektrolyt eine Lösung war von Phosphorsäure, von Fluorwasserstoffsäure oder von antimonsaurem Kali.

Ebenso geben die Gaskohle oder Holzkohle, wie der Graphit, die als positive Elektroden benutzt werden, in alkalischen Elektrolyten Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$, Pyromellithsäure, $C_{10}H_6O_8$, Hydromellithsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$, und eine andere Säure, welche die Hydropyromellithsäure ist, oder die wenigstens dieselbe prozentische Zusammensetzung hat wie diese Säure. (Naturf. **15.** 404. 21. Okt.)

Markownikoff und **N. Ogloblin,** *Untersuchung von kaukasischem Naphta.* Vff. teilten bereits (**81.** 609) mit, daſs der bei gewöhnlichem atmosphärischen Drucke zwischen 150—300°, bei einem Drucke von 20 mm aber zwischen 210—330° siedende Teil nach Entfernung der Sauerstoffverbindungen der Zusammensetzung von C_nH_{2n-2} nahe kommt; nach Entfernung der C-reicheren Kohlenwasserstoffe zeigt er aber die konstante Zusammensetzung C_nH_{2n}. Es gelingt die Entfernung der C-reicheren Kohlenwasserstoffe durch längere Behandlung mit Jod bei Siedehitze. Um die Natur dieser Kohlenwasserstoffe zu ermitteln, griffen Vff. zur rauchenden Schwefelsäure. Es wurden neben harzigen Produkten Sulfosäuren erhalten, die den allgemeinen Charakter aromatischer Körper trugen. Die Menge der bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure reagierenden Kohlenwasserstoffe variiert von 10—20 p. c., je nach dem Siedepunkte der betreffenden Fraktion. Alle zwischen je 5 oder 10° siedenden Fraktionen lieferten schwer trennbare Gemische von Sulfosäuren. Fraktion 180—190° z. B. gab ein Salz $C_{11}H_{15}SO_3Na + 4H_2O$, in grösseren Mengen aber überdies $C_{10}H_{13}SO_3Na + {}^1/_2H_2O$; Fraktion 190—200° die Salze zweier isomerer Sulfosäuren des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$; Fraktion 240—250° sehr wenig eines Salzes $C_{13}H_{13}SO_3Na + H_2O$ und die Salze $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 + 3H_2O$, $C_{11}H_{13}SO_3Na$ und $C_{12}H_{13}SO_3Na$, aus welchen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden, deren eine Fraktion vom Siedepunkte 241—246° der Formel $C_{11}H_{14}$ entsprach (spez. Gewicht 0,9530 bei 17°). Nach der Fraktionierung des Teiles 240—250° zeigten die verschiedenen Fraktionen die Zusammensetzung C_nH_{2n}. Die Dampfdichtebestimmung lieſs sie als $C_{14}H_{28}$ und $C_{15}H_{30}$ (Siedep. 252—253° unkorr.) erkennen. Es enthält also der zwischen 180—200° siedende Teil des Naphta auſser wenig $C_{11}H_{16}$ noch Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}, und als Hauptgemengteile Isomere des Cymols: Metamethylpropylbenzol und wahrscheinlich Durol; der zwischen 240—250° siedende Teil ein Isomeres des Propylnaphtalins, $C_{13}H_{14}$, dann $C_{12}H_{14}$, $C_{11}H_{14}$ (wahrscheinlich zur Styrolreihe gehörig) und $C_{15}H_{30}$. Es ist kein Anlaſs zur Annahme, die aromatischen Kohlenwasserstoffe seien nicht schon fertig gebildet im Naphta enthalten gewesen. Die Unbeständigkeit des Siedepunktes ist durch die Anwesenheit dieser vielen Isomeren, wie auch der Isomeren der Reihe C_nH_{2n} erklärlich und braucht nicht auf die Zersetzung während der Destillation zurückgeführt zu werden, wie Mendelejeff (**82.** 35) offenbar annahm (vergl. unten Mendelejeff's Entgegnung). Die schwere Mischbarkeit der Kohlenwasserstoffe aus Naphta, auf die Mendelejeff aufmerksam gemacht, beobachteten auch die Vff., und erklärt sich dieselbe nach ihnen durch den unbedeutenden Diffusionskoëffizienten. In der Praxis ist es lange bekannt, daſs sowohl Rohnaphta, wie das gereinigte Öl, anfänglich eine gleichartige Masse darstellt, die sich beim ruhigen Stehen in zwei Schichten verschiedener Dichte scheidet. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 36—40. Januar. [30. Nov. 1881.] Moskau.)

D. Mendelejeff, *Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit von Markownikoff und Ogloblin.* Vf. erklärt, zu der Deutung Markownikoff's und Ogloblin's, als hätte er irgend eine besondere Ansicht über die Unbeständigkeit des Siedepunktes des Naphta, keinerlei Anlaſs gegeben zu haben. Der Meinung, die im Naphta gelösten Gase und nicht dessen Zersetzungsprodukte seien die Hauptursache der massenhaften Gasentwickelung bei der Destillation des Rohnaphta, könne er sich aber nicht anschlieſsen, aus folgenden Gründen: 1. M. u. O. beweisen die Nichtzersetzbarkeit des Naphta bei der Destillation damit, daſs die bei derselben entweichenden Kohlenwasserstoffe, insbesondere C_nH_{2n}, dabei unzersetzt bleiben, was so klinge, als wollte man aus der Beständigkeit des Benzols bei der Destillation die Unzersetzbarkeit der Steinkohle bei der trockenen Destillation ableiten. 2. Zeige der Versuch, daſs die bei der Destillation entweichenden Gase weder im Destillate, noch im Destillationsrückstande, noch in dem Gemenge beider löslich sind; daſs auch 3. die Gasentwickelung mit dem steigenden Siedepunkte wächst und bei dem anfänglichen Überdestillieren der leicht flüchtigen Anteile fast gar nicht statt hat, was unvereinbar ist mit den Gesetzen über die Löslichkeit der Gase, und daſs 4. die Gase mit der Schaffung eines Vakuums aus dem Naphta nicht zum Entweichen zu bringen sind. Aus alledem folge, daſs diese Kohlenwasserstoffe im Naphta nicht präexistierend, sondern vielmehr Zersetzungsprodukte desselben sind, entstanden bei der Destillation. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 54—56. Febr. [7. Jan.] St. Petersburg.)

Butlerow, Über die *Produkte der Oxydation von Isodibutylen.* Vf. machte die Beobachtung, daſs Isotributylen verschiedene Produkte liefert, je nachdem welche Oxydationsmittel in Anwendung kommen. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (vornehmlich wenn überschüssige Säure genommen wird) entsteht eine

eigene Fettsäure, $C_{11}H_{22}O_2$, neben gewöhnlichem Aceton. Anders wirkt Kaliumpermanganat ein; es entsteht weder die genannte Säure, noch Aceton dabei. Ähnlich gab auch Isodibutylen verschiedene Produkte. Aceton, das unter den Oxydationsprodukten gefunden wurde, wenn mit Chrommischung gearbeitet wurde, fehlte beim Anwenden von $KMnO_4$. Letzteres oxydiert zu energisch und tritt dabei als Endprodukt viel K_2CO_3 auf. Organische Produkte entstehen verhältnismäfsig wenige; ein eigentümlicher Aceton, C_7H_4O, der mit Chrommischung stets erhalten wurde, fehlte hier gänzlich. Dahingegen wurde stets Trimethylessigsäure, $(CH_3)_3.C.CO_2H$, Essigsäure und Octylsäure (wahrscheinlich dieselbe Modifikation, wie bei Anwendung der Chrommischung) gebildet. Charakteristisch sind vornehmlich zwei krystallinische Substanzen, deren eine alkoholische Eigenschaften besitzt und der Formel $C_8H_{16}O_2$ entspricht. Vf. nennt sie Oxoctenol. Die zweite Verbindung ist die Oxoctylsäure $C_8H_{16}O_3$. Die Oxydation des Diisobutylens mit $KMnO_4$ geschah in wässeriger Lösung, auf 5 Tle. Isobutylen wurden 9 Tle. $KMnO_4$ genommen. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Oxydation erst nach mehreren Wochen, rascher bei 100°, jedoch auf Unkosten eines Teiles der Produkte. Am vorteilhaftesten fand Vf., das Gemenge zwei Tage lang sich selbst zu überlassen und dann bis zur völligen Entfärbung im Wasserbade zu erhitzen. 20 g Isodibutylen oxydieren sich im Verlaufe von zwei Tagen und liefern 2 g rohes Oxoctenol und etwa 6 g der öligen Säure. Letztere scheidet gewöhnlich innerhalb weniger Tage krystallisierte Oxoctylsäure aus. Vf. versuchte wiederholt, den Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von $KnMO_4$ und H_2SO_4 (5 Tle. : 1 Tl.) zu oxydieren, erhielt aber kein Oxoctenol, sondern den erwähnten Aceton $C_7H_{14}O$. Oxoctenol krystallisiert in farblosen, halb durchsichtigen langen Nadeln. Sein campherartiger Geruch erinnert sehr an Pentamethyläthol. In Wasser löst er sich nur wenig, sehr leicht in Alkohol und in Äther, wie auch in heifser Essigsäure, aus der er beim Erkalten schön herauskrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 49,5°, der Siedepunkt bei 178—178,5°. Analyse und Dampfdichte führen zur Formel $C_8H_{16}O_2$. Das Acetat dieses Alkohols, erhalten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150°, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 200—202°. Phosphorchlorid, wie auch Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, wirken auf den Alkohol energisch ein. Die Oxoctylsäure bildet glänzende durchsichtige Krystalle; sie schmilzt bei 107°, verflüchtigt sich fast ohne Zersetzung bei 300°. Dargestellt wurde das Kaliumsalz (feine Schüppchen) und das Natriumsalz (Nadeln) durch Neutralisation des Carbonats. Auch das Ammoniumsalz ist krystallinisch. Die Salze des Ba, Ca, Mg und Zn sind hingegen entweder amorph oder doch schwer krystallisierbar. Das Silbersalz ist ziemlich löslich. Dem Isodibutylen legt Vf. die Formel $(CH_3)_3.C—CH = C(CH_3)_2$ bei. Oxoctenol ist wahrscheinlich ein Produkt der Hydratation und nachfolgender Oxydation, wobei das Zwischenprodukt entweder:

$$(CH_3)_3C.—CH—C(CH_3)_2 \quad (\text{CH und C verbunden durch } >O<)$$

und Oxoctenol:

$$(CH_3)_3C—C(OH)—C(CH_3)_2 \quad (\text{C und C verbunden durch } >O<)$$

ist; oder aber es ist das Zwischenprodukt:

$$(CH_3)_3C.CH_2.C(OH).(CH_3)_2,$$

und Oxoctenol, dann:

$$(CH_3)_3.C.CO.C(OH).(CH_3)_2.$$

Menschutkin fand mittels Ätherifikation, dafs Oxoctenol ein tertiärer Alkohol ist. Die Oxoctylsäure denkt sich Vf. als wahrscheinlich nach der Formel:

$$(CH_3)_3C.CH_2.C(OH)<^{CH}_{CO.OH}$$

zusammengesetzt und aus Octylsäure durch Oxydation der CH-Gruppe zu C(OH) oder aber so entstanden, dafs Isodibutylen zunächst zu Isodibutol wurde, worin dann die Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wurde. (Sitzungsber. der böhm. Naturf.-Versammlung. Mai.)

M. Goldstein, Über die *Siedetemperatur der gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht normaler Struktur*. Rücksichtlich der gesättigten Kohlenwasserstoffe normaler Struktur hat Vf. bereits früher (Zurn. rusk. chim. obsc. **11.**) gezeigt, dafs ihr Siedepunkt abhängig ist von drei Faktoren: dem Molekulargewichte, der Struktur und dem Verhältnisse zwischen der Anzahl H- und C-Atome im Molekül. Haben die Kohlenwasserstoffe gleiche Struktur, so entfällt hiermit der zweite Faktor. Nimmt man Kohlenwasserstoffe nicht normaler,

aber gleicher Struktur, so werden sich voraussichtlich dieselben Gesetzmäfsigkeiten auch bei ihnen zeigen müssen. Dies sicherzustellen, wählte Vf. die Kohlenwasserstoffe $(CH_3)_2$ CH—R. Die Differenz der Siedetemperaturen zweier benachbarter Kohlenwasserstoffe läfst sich nach Vf. (Zurn. rusk. chim. obsc. **11.**) berechnen nach der Formel:

$$19 + \frac{380}{n(n+1)}.$$

Dieselbe Differenz zeigt sich aber auch bei den genannten Kohlenwasserstoffen:

	Siedepunkt gefunden	Siedepunkt berechnet
$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_3$	30,5°	—
$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—CH_3$	62°	62,1°
$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	90°	90,05°.

$(CH_3)_2CH—CH_3$ kann der Regel offenbar nicht folgen, denn seiner Struktur nach ist es ebenso gut eine Isopropyl- wie eine Trimethylverbindung. Alle übrigen Kohlenwasserstoffe mit einer Isopropylgruppe folgen aber denselben Regeln wie die normalen: bei gleicher Struktur ist ihre Siedetemperatur eine Funktion des Molekulargewichtes und des Verhältnisses der Anzahl H- und C-Atome im Molekül. Ist dieses richtig, dann mufs zwischen den Siedetemperaturen der normalen und jenen der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe eine konstante Differenz statthaben, was auch wirklich der Fall ist:

				Differenz
Norm.	C_5H_{12} = 39°;	Iso-	C_5H_{12} = 30,5°	8,5°
„	C_6H_{14} = 70,6°;	„	C_6H_{14} = 62°	8,6°
„	C_7H_{16} = 98,65°;	„	C_7H_{16} = 90°	8,6°

(Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 45—46. Januar. [12. Nov. 1881.] St. Petersburg.)

J. Kisel, *Zur Frage über die Struktur des Nitroäthans.* In der Absicht, die Eigenschaften des im Nitroäthan durch Metalle vertretbaren Wasserstoffes näher zu studieren, unterzog Vf. die Reaktion der Chloranhydride organischer Säuren auf Nitroäthannatrium, $CH_3CHNaNO_2$, einer Untersuchung. Bei der sehr stürmisch verlaufenden Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Nitroäthannatrium wurde Lossen's Dibenzhydroxamsäure, $(C_6H_5CO)_2NHO$, sowie Diacethydroxamsäure, $(CH_3.CO)_2NHO$, erhalten. Mit Acetylchlorid lieferte die ebenso heftig verlaufende Reaktion des Nitroäthannatriums das Chlorwasserstoffsalz des Hydroxylamins nebst Diacethydroxamsäure. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 40—44. Jan. [18. Nov. 1881.] Kiew, Lab. der St. Wladimir-Univ.)

J. Kisel, *Zur Frage über die Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe. Über eine Methode der Darstellung der Nitroprodukte der Fettreihe und damit isomerer Verbindungen.* Vf. modifiziert V. Meyer's Methode (Ann. Chem. Pharm. **171.** 23) behufs besserer Ausbeute und Gewinnung auch der leicht flüchtigen Produkte in der Weise, dafs er in einen geräumigen, mit Kältemischung gut gekühlten Kolben das gesamte erforderliche Jodäthyl bringt und alsdann in kleinen Gaben allmählich trockenes $AgNO_2$ einträgt. Nach jedesmaligem Eintragen wird verkorkt und gehörig durchgeschüttelt. Die Reaktion wird so geleitet, dafs beim Wiederöffnen des Kolbens keinerlei Gase entweichen; erst gegen Ende ist NO-Entwickelung fast unvermeidlich. Zum Schlusse mufs der ganze Kolbeninhalt sehr gut durchgeschüttelt, je nach bedarf inzwischen auch wieder abgekühlt werden. Nach 24 stündigem Stehen in kaltem Wasser wird am Wasserbade, später Ölbade abdestilliert, das erste Destillat aber nochmals mit $AgNO_2$ behandelt. Zwischen 108—113° geht fast reines Nitroäthan über bei einer Ausbeute von 54—60 p. c. der theoretischen. Von den niedriger siedenden Produkten bestand jenes zwischen 29—30° aus einer sauer reagierenden Flüssigkeit vom Geruche des salpetrigsauren Äthylesters, aber dem chemischen Verhalten nach dem Nitroäthan ähnlich. Die Analyse ergab der Formel $C_2H_5NO_2$ entsprechende Ziffern. Mit Na oder alkoholischer Natronlauge liefert die Flüssigkeit ein salzähnliches farbloses Produkt, ähnlich dem Na-Derivate des Nitroäthans. Ein weiterer Versuch zeigte, dafs ein gleiches Verhalten auch der bei der Darstellung des secundären Nitropropans auftretende salpetrigsaure Isopropylester (Siedep. 43—44°) zeigt. Vf. hält dieses Verhalten der beiden Verbindungen für einen Wink, dafs es keine Ester, sondern vielmehr Isomere des Nitroäthans, resp. des secundären Nitropropans sind. Sollte sich diese Mutmafsung bestätigen, so könnten die von V. Meyer entdeckten Verbindungen nicht weiter als Nitrosubstitutionsprodukte der gesättigten Kohlenwasserstoffe gelten. Vieles spricht dafür, dafs das Nitroäthan Acethydroxamsäure, $CH_3CO.NH(HO)$, ist. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 226—30. Juni. [23. März.] Kiew. Lab. der St. Wladimir-Univ.)

J. Kablukoff, *Oxymethylen aus Methylalkohol.* Vf. fand, daſs beim Durchleiten von Methylalkoholdämpfen mit Luft durch eine erhitzte Röhre mit platiniertem Asbest ziemliche Mengen von Oxymethylen gebildet werden. (Zurn. rusk. chim obsc. **14.** 161. April. [4.* März.])

N. Ljubavin, *Berichtigung.* Die vom Vf. (**81.** 617) bei Einwirkung von Cyanammonium und hierauf von Schwefelsäure auf Glyoxal erhaltene krystallinische Amidosäure ist nicht, wie er früher angab, Diamidobernsteinsäure, sondern *Glykokoll.* (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 161. April. [4.* März.])

N. Stempnewsky, *Untersuchung der isomeren Körper der Formel* $C_4H_{10}SO_4$. Dieser Formel entsprechen zwei Verbindungen, das Äthylsulfat, $(C_2H_5)_2SO_4$, und der Äthyläther der Isäthionsäure, $CH_2(OH).CH_2SO_3C_2H_5$. Wetherill stellte (1848) einen Körper der empirischen Formel $C_4H_{10}SO_4$ dar durch Behandlung von wasserfreiem Alkohol oder Äther mit Schwefelsäureanhydrid. Später gelang der M. Mazurowska (**76.** 370) die Darstellung einer hiervon verschiedenen Isomeren aus wasserfreiem Alkohol und dem ersten Chloranhydrid der Schwefelsäure. Beide Verbindungen wurden von ihren Darstellern für den neutralen Schwefelsäureäther gehalten. Vf. unternahm es daher, die synthetische Darstellung der beiden oben angeführten Isomeren zu versuchen. Er ging dabei zunächst von Isäthionsäure aus, die nach verschiedenen Methoden erzeugt wurde, darunter aus Glykolchlorhydrin mit Kaliumhydrosulfat u. a. Am vorteilhaftesten fand Vf. die Darstellung aus wasserfreiem Äther mit Schwefelsäureanhydrid unter steter Abkühlung. Die gereinigte Isäthionsäure wurde in ihr Silbersalz verwandelt, letzteres unter Anwendung eines Rückfluſskühlers mit einer ätherischen Lösung von Jodäthyl am Wasserbade erhitzt. Nach Abgieſsen der ätherischen Schicht, Ausziehen des Kolbenrückstandes mit Alkohol und Verdunsten des letzteren wurde eine syrupartige Flüssigkeit in geringer Menge erhalten, die beim Kochen mit Wasser Alkohol und Isäthionsäure gab, somit als der gesuchte Äther angesehen werden muſs. Die Ausbeute war jedoch so gering, daſs die weitere Untersuchung der Eigenschaften dieses Äthers entfallen muſste. Zur Darstellung der zweiten Isomeren, nämlich des Schwefelsäureäthyläthers, benutzte Vf. Silbersulfat und Jodäthyl in ätherischer Lösung. Nach entsprechender Reinigung blieb der Äther als ölige Flüssigkeit von Camphergeruch und brennendem Geschmacke zurück. Sein spez. Gewicht wurde zu 1,167 gefunden. Er destilliert unter gewöhnlichem Drucke zwischen 120—160° fast unzersetzt; die Zersetzung beginnt gegen 200° unter Ausscheidung von Kohle und SO_2. Bei längerem Erhitzen mit Wasser zersetzt sich der Äther und liefert Schwefelsäure nebst einer organischen Säure, deren in Täfelchen krystallisierendes Ba-Salz der Formel $(C_4H_9SO_4)_2Ba$ entspricht und offenbar das Salz der Äthylschwefelsäure ist. Vf. hält diesen seinen Äther für identisch mit dem von Wetherill erhaltenen, aber verschieden von jenem der Mazurowska. Letzterer sei aber, wie aus seiner Reaktion mit Wasser folge, auch nicht der Äther der Isäthionsäure, sondern eine andere Verbindung unbekannter Konstitution, deren Erschlieſsung Vf. versuchen will. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 95—99. Februar. [27. Nov. 1881.] Perm.)

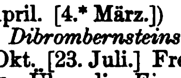
W. Spring und **E. Legros,** Über *Ätherunterschwefligsäuren und über einige organische Disulfide.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1938—40. 2. Okt. [7. Aug.] Lüttich.)

A. Emmert und **R. Friedrich,** Über das *γ-Diäthylbutyrolacton.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1851—52. 2. Okt. [25. Juli.] Würzburg.)

M. Ceresole, Über die *Acetessigsäuren,* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1871—78. 2. Okt. [27. Juli.] Zürich.)

G. Lunge und **R. Schoch,** Über *unterjodigsaures Calcium.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1883—88. 2. Okt. [1. Aug.] Zürich.)

N. Ljubavin, *Struktur des Glyoxalins.* Anläſslich der Arbeit von H. Goldschmidt über Glyoxalin (**81.** 684) bemerkt Vf., daſs sich aus den Resultaten derselben in Verbindung mit der Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal und der Bildung von Glykokoll bei der Einwirkung von Cyanammonium auf Glyoxal mit groſser Wahrscheinlichkeit die Struktur des Glyoxalins ableiten läſst als:



(Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 161. April. [4.* März.])

Ad. Claus, *Zur Kenntnis der Dibrombernsteinsäure aus der Diamidobernsteinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1844—51. 2. Okt. [23. Juli.] Freiburg i. B.)

H. B. Hill und **C. R. Sanger,** Über die *Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf die Mucobromsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1906—10. 2. Okt. [3. Aug.])

G. L. Ciamician und **M. Dennstedt,** Über die *Einwirkung nascierenden Wasserstoffes auf das Pyrrol.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1831—32. 2. Okt. [18. Juli.] Rom.)

M. Chanlaroff, *Verhalten von Thiacetsäure gegen Schwefelcyanäthyl.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1987—89. 2. Okt. [Juli.] Strafsburg.)

N. Menschutkin, Über die *Zersetzung des tertiären Amylacetates durch die Wärme.* Bei seinen Untersuchungen über die Ätherifikation der tertiären Alkohole und der Essigsäure fand der Vf., dafs dieselbe bei 155° nicht mehr regelmäfsig verläuft; die gebildete Äthermenge ist fast gleich Null und es entstehen Äthylenkohlenwasserstoffe. Die Bildung der letzteren glaubte der Vf. der Dissociation der Essigäther der tertiären Alkohole bei der Versuchstemperatur zuschreiben zu sollen. Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche wurden angestellt, um diese Annahme zu prüfen. Dieselben erstrecken sich auf den Acetyläther des tertiären Amylalkohols, Äthyldimethylcarbinol, $(C_2H_5)(CH_3)_2C(HO)$, welcher durch Einwirkung von Acetanhydrid auf den genannten Alkohol entsteht. Dieser Äther wurde in kleinen zugeschmolzenen Glasfläschchen bei konstanter Temperatur erhitzt. Über die dabei anzuwendenden Vorsichtsmafsregeln wird der Vf. an einem anderen Orte berichten.

Das Reaktionsprodukt wurde von Zeit zu Zeit analysiert. Da die Reaktion der Gleichung:

$$C_2H_3(C_5H_{11})O_2 = C_5H_{10} + C_2H_4O_2$$

entspricht, so konnte man dem Gange der Zersetzung des Äthers folgen, indem man die freie Essigsäure bestimmte und daraus die prozentische Menge des zersetzten Äthers berechnete:

Zeit in Stunden	Prozentische Menge des zersetzten Äthers	Zersetzung in vier Stunden	Zeit in Stunden	Prozentische Menge des zersetzten Äthers	Zersetzung in vier Stunden
4	1,45	1,45	52	61,68	13,50
8	2,23	0,78	56	74,51	12,83
12	2,44	0,21	60	82,70	8,19
16	3,72	1,28	64	85,07	2,37
20	3,91	0,19	72	89,16	2,04
24	7,23	3,32	76	92,02	2,86
28	10,87	3,64	80	91,18	3,16
32	14,67	3,80	84	94,93	—
36	19,58	4,91	88	95,21	0,28
40	25,46	5,88	92	95,81	0,60
44	33,13	7,67	144	97,56	—
48	48,18	15,05	216	96,61	—

Diese Tabelle soll nun sowohl in bezug auf die Geschwindigkeit, als auch auf die Grenze der Zersetzung des tertiären Amylacetates diskutiert werden.

Die Verteilung der Zersetzungsgeschwindigkeit ist sehr charakteristisch. Die dritte Kolumne der Tabelle ergiebt, dafs bis zu einer Zeit von 20 Stunden die Zersetzung in gleichen Zeitintervallen von vier Stunden sehr gering ist. Von diesem Zeitpunkte an nimmt sie rasch zu und erreicht bei 48 Stunden ihr Maximum. Hierauf nimmt sie wieder ab und wird bei 90 Stunden gleich Null. Während der ganzen Dauer der Zersetzung blieb die Temperatur konstant auf 156°. Zeichnet man diese Resultate graphisch auf, so erhält man eine Kurve mit zwei Krümmungen, einer konkaven und einer konvexen, deren Inflexionspunkt der Maximalgeschwindigkeit entspricht. Die Zersetzung ist demnach begrenzt, jedenfalls infolge der umgekehrten Reaktion:

$$C_5H_{10} + C_2H_4O_2 = C_2H_3(C_5H_{11}O_2),$$

welche aber sehr gering ist, wie sich aus der Höhe des Grenzwertes bei 155° ergiebt. Derselbe leitet sich aus den folgenden Beobachtungen ab:

Stunden	Prozentische Menge des zersetzten Äthers
92	97,47
96	98,78
144	96,63 97,56
216	96,61 97,49

Die Grenze würde demnach bei 155° im Mittel 97,42 p. c. sein. Für die Ätherifikation des tertiären Amylalkohols mit Essigsäure wurde bei 155° die Grenze gleich 2,53 p. c. gefunden. Die Temperatur übt einen bedeutenden Einfluſs auf die Zersetzung des tertiären Amylacetates, wie sich aus folgenden Zahlen ergiebt:

Temperatur	Zeit in Stunden	Prozent. Menge des zersetzten Äthers
155°	96	97,42
145°	100	60,54
140°	96	4,23.

Hiernach nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung bei niedrigerer Temperatur ab. Bei 125° ist sie kaum wahrnehmbar, wie sich aus der folgenden Tabelle ergiebt, bei der wegen der Langsamkeit der Zersetzung nach Tagen gerechnet ist:

Zeit in Tagen	Prozent. Menge des zersetzten Äthers	Zeit in Tagen	Prozent. Menge des zersetzten Äthers
6	2,06	22	7,02
10	3,70	27	8,00
12	5,64	37	9,52
17	6,89	46	11,24

Nach 46 Tagen wurde der Versuch unterbrochen: die Zersetzung betrug nur 11 p. c. Bei 100° endlich hatte nach 22 Tagen die Zersetzung noch gar nicht begonnen. Ob die Temperatur auf die Grenze der Zersetzung influiert, hat der Vf. wegen der Langsamkeit des Vorganges nicht definitiv entscheiden können. Nur bei 145° gelang es noch und in diesem Falle wurde die Grenze gleich 96,59 p. c. gefunden, während sie nach obigen Zahlen bei 155° 97,42 p. c. beträgt. Diese beiden Zahlen stehen einander zu nahe, um zur Beantwortung der obigen Frage benutzt werden zu können.

Der Charakter des hier studierten Vorganges ist demnach folgender: 1. die Zersetzung des tertiären Amylacetates findet nur bei Temperaturen über 100° statt; 2. sie beginnt und endigt bei ein und derselben Temperatur; 3. je höher die Temperatur ist, desto rascher beginnt die Zersetzung, aber selbst unter den günstigsten Bedingungen tritt sie nie früher als zwei Stunden nach Beginn der Erhitzung ein; 4. welches auch die Temperatur sei, so ist die Zersetzung im Anfange immer sehr langsam, dann nimmt ihre Geschwindigkeit zu, erreicht ein Maximum, nimmt wieder zu und wird schlieſslich gleich Null; 5. je höher die Versuchstemperatur ist, desto gröſser ist die Geschwindigkeit der Zersetzung in allen Phasen derselben; 6. die Zersetzung hat eine Grenze.

Diese Zersetzung des tertiären Amylacetats zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Dissociation organischer Verbindungen, welche durch die Arbeiten von A. Wurtz bekannt ist; eine detaillierte Vergleichung dieser Art von Zersetzungen aber ist schwer, weil die Untersuchungsmethoden in beiden Fällen vollständig verschieden sind. Der Vf. beabsichtigt, die Versuche von Wurtz über die Dissociation des tertiären Amylbromids und -jodids unter denselben Bedingungen zu wiederholen, welche für die obigen Versuche eingehalten wurden. Andererseits will er die Zersetzung des Amylacetats in Dampfform studieren. (C. r. **95**. 648—51. [9.*] Oktober; Ber. Chem. Ges. **15**. 2512—18.)

M. Conrad, Über *halogensubstituierte Acetessigester*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 2133—34. 2. Okt. [12. August.])

E. Lippmann, Über die *Umlagerung von Brom an Acetessigester*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 2142—44. 2. Okt. [14. Aug.])

M. Conrad, C. A. Bischoff und **M. Guthzeit,** *Synthesen mittels Malonsäureester*. 3. Abhandlung.

Methenyltricarbonsäureester und Acetmalonsäureester von **M. Conrad** u. **M. Guthzeit.**
Äthenyltricarbonsäureester von **C. A. Bischoff.**
Monochloräthenyltricarbonsäureester von **C. A. Bischoff.**
Propenyltricarbonsäureester von **C. A. Bischoff.**
Propyl- und Isopropyläthenyltricarbonsäureester von **Gustav Waltz.**
Isallylentetracarbonsäureester von **C. A. Bischoff.**
Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester von **M. Conrad** und **C. A. Bischoff.**
Acetylentetracarbonsäurediäthylester von **M. Guthzeit.**
Dicarbontetracarbonsäureester von **M. Conrad** und **M. Guthzeit.**

(Lieb. Ann. **214**. 31—80. Ende Aug.)

E. Louise, *Einwirkung von wasserfreiem Chloraluminium auf Aceton.* Aceton mit wasserfreiem Chloraluminium versetzt, kommt rasch zum Sieden. Unterhält man die Reaktion durch gelindes Erwärmen und durch successiven Zusatz von Chloraluminium, so wandelt sich das Gemenge der beiden Substanzen nach Ablauf von etwa 20 Stunden in eine schwärzliche feste Masse um, auf welcher eine ebenfalls schwarze Flüssigkeit schwimmt. Wird das Rohprodukt mit Wasserdampf destilliert, so geht eine in Wasser unlösliche, gelbe Flüssigkeit über, deren Ausbeute von 35—40 p. c. des angewendeten Acetons betrug. Diese Flüssigkeit besteht aus Kondensationsprodukten des Acetons, gemengt mit gechlorten, wenig beständigen Substitutionsprodukten derselben. Nach Behandlung mit alkoholischem Kali, Wiederaufnehmen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium wurde das flüssige Gemenge destilliert. Der flüchtigste Anteil besteht zum großen Teile aus *Mesityloxyd,* welches bei 128—130° siedet, eine farblose bewegliche Flüssigkeit ist und nach Pfefferminze riecht. Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_{10}O$; eine Bestimmung der Dampfdichte ergab 3,51 (ber. 3,39). Die weniger flüchtige Substanz besteht aus krystallisierbarem *Phoron* und höheren Kondensationsprodukten, welche nicht krystallisieren. Hierdurch ist es leicht, das Phoron zu trennen, indem man das Gemenge durch eine Kältemischung abkühlt und die aufschwimmende Flüssigkeit von den Krystallen trennt. Diese wurden in ein Bad von kaltem Wasser gebracht, dessen Temperatur man allmählich erhöhte und während dessen von Zeit zu Zeit das Flüssige mittels der Filterpumpe absaugte. Man erhielt auf diese Weise vollkommen trockene Krystalle von blaßgelber Farbe, welche den charakteristischen Geruch des krystallisierten Phorons besaßen; Schmelzpunkt 28°, Siedepunkt 195—196°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_9H_{14}O$, ebenso die Dampfdichte 4,51 (ber. 4,77).

Aluminium-Natriumchlorid wirkt auf das Aceton in ähnlicher Weise ein. (C. r. **95**. 602—3. [2.*] Okt.)

Baubigny, *Umwandlung der Amide in Amine.* Der Vf. hatte am 22. März 1880 der Pariser Akademie ein versiegeltes Packet übergeben. Dieses wurde auf seinen Wunsch in der Sitzung am 9. Oktober geöffnet; es enthielt folgende Mitteilung.

Wenn man ein primäres Amin (Äthylamin) oder ein sekundäres (Diäthylamin) mit einem zusammengesetzten Äther, z. B. mit Methylacetat erhitzt, so bildet sich bekanntlich ein Amid, und der Alkohol des Äthers wird frei. So giebt Äthylamin mit Methylacetat erhitzt, Äthylacetamid und freien Methylalkohol. Diese Amide, welche sich von dem entsprechenden Salze des Amins, aus dem sie entstehen, nur durch ein Minus von 4 Volumen Wasserdampf unterscheiden, können in vielen Fällen auch durch Erhitzen der Säure mit der Base oder durch einfache Destillation beider erhalten werden. Umgekehrt lassen sich die Amide durch Fixation von 4 Volumen Wasserdampf wieder in die Amine überführen.

Der Vf. hat gefunden, daß dieselben Amide auch fähig sind, 4 Volume Alkoholdampf zu fixiren und dadurch ein Salz zugeben, in welchem das Amin durch ein substituiertes Amin ersetzt ist. So erhält man durch Erhitzen von Acetamid mit Äthylalkohol essigsaures Äthylamin und aus Äthylacetamid in gleicher Weise das essigsaure Diäthylamin. Diese Reaktion ist allgemein: sie gelingt mit Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, sowie mit aromatischen Alkoholen, z. B. mit dem Benzylalkohol. Hierbei treten Essigsäure, bez. Valeriansäure und Benzoesäure auf.

Da zur Fixation von 4 Volumen Alkoholdampf auf ein Amid nur eine Temperatur erforderlich ist, welche über der zur Bildung des Amides nötigen liegt, so versuchte der Vf., ob es nicht möglich sei, durch eine und dieselbe Operation zuerst das Amid und dann das zusammengesetzte Amin zu erzeugen. Der Versuch hat dies bestätigt. Durch Erhitzen von benzoesaurem Ammoniak mit Äthylalkohol oder von alkoholischem Ammoniak mit Benzoesäureäther erhielt man dasselbe Resultat, als durch Erhitzen von Benzamid mit Äthylalkohol. Es bildete sich Benzamid durch Elimination von Wasser und darauf benzoesaures Äthylamin durch Einwirkung des Alkohols, indem man einige Stunden lang eine höhere Temperatur darauf einwirken ließ. Wenn man ein Gemenge von Anilin mit Eisessigsäure und Methylalkohol erhitzt, so beobachtet man dieselbe Erscheinung: es

bildet sich successive Phenylacetamid und Wasser, dann durch Einwirkung des Alkohols, Methylamin und Essigsäure, da das Acetat der letzteren Base wenig beständig ist. Diese Bildungsweise zeigt, daſs die Reaktion sich wiederholen kann, so daſs man im ersten Falle mit benzoesaurem Äthylamin und den restierenden Alkohol, in einer zweiten Phase benzoesaures Diäthylamin und in einer dritten benzoesaures Triäthylamin erhält. Mit Anilin bildet sich in gleicher Weise successive Acetanilid, Methylanilin, Methylacetanilid und Dimethylanilin. Nach der Entstehung dieser tertiären Basen ist die Reaktion am Ende, denn diese sind, wie seit langer Zeit bekannt ist, nicht mehr fähig, Amide zu bilden.

Eine Bildung von Ammoniumbasen wird hierbei nie beobachtet, und hierin unterscheidet sich diese Reaktion wesentlich von derjenigen, bei welcher die zusammengesetzten Amine durch Einwirkung von Alkylchloriden, -bromiden und -jodiden auf die Amine gebildet werden. Aber nicht allein der Verlauf der Reaktion, sondern auch die Grenze derselben ist in beiden Fällen verschieden.

Diese Versuche veranlaſsten den Vf., auch die Einwirkung von Acetamid auf Phenol zu versuchen, welches letzteres sich in gewisser Beziehung wie ein Alkohol verhält. Die Vermutung, daſs sich hierbei Phenylamin bilden könne, hat sich aber nicht bestätigt. Selbst nach achtstündigem Erhitzen auf 300° konnte mittels der bekannten Farbenreaktion nicht die geringste Spur von Anilin nachgewiesen werden.

Endlich kann man annehmen, daſs, wenn man Amide durch Fixation von 4 Volumen Alkoholdampf in Amine umwandeln kann, daſs auch die von den Amiden durch neuen Verlust von 4 Volumen Wasserdampf derivierenden Cyanide zu denselben Resultaten führen werden, so würde durch Fixation von 4 Volumen Alkoholdampf auf die entsprechende Menge Äthylcyanid das Äthylpropylamid und durch Fixation von 8 Volumen das proprionsaure Diäthylamin entstehen. Da die Cyanide isomere Reihen bilden, so ist hiermit ein weites Untersuchungsfeld eröffnet. (C. r. **95**. 646—48. [9.*] Okt.

O. Wallach, Über die *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide*. 2. Abhandlung. (Vergl. **77**. 114). I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf solche Amide einbasischer Säuren, in denen ein Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzt ist. Acetparatoluidid von FASSBENDER. — II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf solche Amide einbasischer Säuren, in denen der Wasserstoff der NH_2-Gruppe vollständig durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzt ist. Acetdiäthylamid, Diphenylacetamid, Diphenylbenzamid, Acetmethylanilid, Acetpiperidid, Diäthylformamid. — III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide zweibasischer Säuren. Camphersaures Äthylamin von **J. Kamensky**. (LIEB. Ann. **214**. 193—256. Ende Aug.)

A. Herzfeld, Über *Maltose*. Eigenschaften der Maltose. Verhalten derselben gegen verdünnte Schwefelsäure. Darstellung. Bestimmung des Drehungswinkels, Verbindungen der Maltose mit Natron, Kalk und Strontian. Acetylverbindungen derselben. Spezifischer Drehungswinkel der Acetylmaltose. Verhalten gegen FEHLING'sche Lösung. (SCHEIBL. Neue Ztschr. f. Rüben-Zucker-Ind. **9**. 172—78. 11. Okt.)

A. Ladenburg, Über *Benzolformeln*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1781—83. 2. Oktober. [6. Juli.])

Richard Meyer, Zur *Benzolformel*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1823—28. 2. Oktober. [6. Juli.] Chur.)

O. von Dumreicher, Über die *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate des Benzols*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1866—70. 2. Oktober. [27. Juli.] Zürich.)

Molcanowsky, Über *Azoxybenzol*. Die verschiedenen Methoden zur Darstellung von Azoxybenzol vergleichend, hebt Vf. hervor, daſs N. N. ZININ nach seiner Methode (in ihrer ursprünglichen Form) 62, SCHULTZ und SCHMIDT (LIEB. Ann. **207**) nach der durch sie abgeänderten ZININ'schen Methode 50 p. c. der theoretischen Menge erhielten, während Vf. nach der Methode ALEXEJEEF'S (Reduktion von Nitrobenzol mit Na-Amalgam) eine Ausbeute von über 87 p. c. hatte. Die Darstellung von Hydrazobenzol betreffend geben SCHULTZ und SCHMIDT an, es könne aus Azoxybenzol nur in geringer Menge erhalten werden. Vf. bekam durch Reduktion von Azoxybenzol mittels Na-Amalgam an Hydrazobenzol 76 p. c. der theoretischen Menge. Direkte Reduktion von Nitrobenzol mit Na-Amalgam findet aber Vf. der Zeitersparnis wegen trotzdem vorteilhafter. Schwefelammonium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Azoxybenzol nicht ein. Vf. bestimmte gelegentlich dieser Arbeit die Löslichkeit von Azoxy- und Hydrazobenzol in absolutem Alkohol: 100 Tle. der bei 16° gesättigten Lösung enthalten 17,5 Tle. Azoxybenzol. Von Hydrazobenzol wurden einmal 8,5, ein zweites Mal 5 Tle. in 100 Tln. der Lösung gefunden; die leichte Oxydierbarkeit des Hydrazobenzols in alkoholischer Lösung erschwert die Löslichkeitsbestimmung sehr. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 224—26. Mai. Lab. der St. Wlad.-Univ. Kiew.)

P. Alexejeff, *Krystallform des Azobenzols*. Vf. macht darauf aufmerksam, daſs von

ihm dargestellte Krystalle des Azobenzols von JEREMJEJEFF als dem rhombischen System angehörig gefunden wurden, und dafs auch ARMASEVSKY bei Untersuchung einer gröfseren Anzahl neu dargestellter Krystalle zu dem gleichen Resultate gelangte, was auch um so wahrscheinlicher erscheine, als ja auch dem Azobenzol nahe Verbindungen, wie Azoxybenzol und Azotoluol aus assymetrischem Nitrotoluol rhombisch krystallisieren. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 198. Mai. [1. April.])

Oscar Jacobsen, Über *Isodurol, Isodurylsäuren und das dritte Trimethylbenzol.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1853—58. 2. Okt. [25. Juli.] Rostock.)

A. P. Dianin, *Überführung von Phenolen in Diphenole im Wege der Oxydation.* II. Abhandl. (Vergl. Zurn. rusk. chim. obsc. **6**. 183.) Bei der Einwirkung von P_2O_5 gehen die beiden isomeren Naphtole unter Abgabe der Elemente des Wassers in Oxydinaphtylene über. Zur Darstellung von *β-Oxydinaphtylen* wurden 3 Tle. trockenes β-Naphtol rasch mit 1 Tl. P_2O_5 gemischt und in einer mit dem Halse vertikal nach abwärts aufgestellten Retorte erhitzt. Das gelbe Destillat erstarrt sofort zu einer krystallinischen Masse. Diese wird zu Pulver zerrieben und mit kaltem Äther ausgeschüttelt, wobei eine unbedeutende Menge eines rötlichen Pulvers ungelöst bleibt. Letzteres (α-Oxydinaphtylen?) ist leicht löslich in Benzol und krystallisiert aus dieser Lösung in rhombischen oder fast quadratischen Täfelchen von gelbroter Farbe. In warmer konzentrierter H_2SO_4 löst sich der Körper mit violetter Farbe. Das Hauptprodukt der Reaktion findet sich in der ätherischen Lösung vor, aus welcher es nach Abdestillieren des Äthers in Form einer gelben krystallinischen Masse zurückbleibt. Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol gereinigte Produkt entspricht dann der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}{>}O$. Dieses Oxydinaphtylen stellt eine lichtgelbe, schwach grünlich fluoreszierende Substanz dar, leicht löslich in Äther, Benzol, siedendem Alkohol und konzentrierter Essigsäure. Alle diese Lösungen zeigen starke, metallisch grünblaue Fluorescenz. Der Schmelzp. liegt bei 154°. Weder die Farbe, noch die Fluorescenz sind jedoch für den Körper charakteristisch, da es durch Behandeln mit heifser Essigsäure und sehr oftmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gelingt, ihn ganz farblos zu erhalten, wobei auch die Fluorescenz der Lösungen bedeutend schwächer erscheint. Das β-Oxydinaphtylen ist ein sehr beständiger Körper, der sich weder beim Kochen mit konzentrierten Säuren, noch beim Schmelzen mit Alkalien verändert. Ähnlich den höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen verbindet er sich mit Pikrinsäure zu einer aus Äther in roten Nadeln krystallisierenden Verbindung von metallischem Glanze, die sich mit Wasser und Laugen wieder zersetzt und der Formel $C_{20}H_{12}O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ entspricht. Die Ausbeute an β-Oxydinaphtylen beträgt 70—75 p. c. der theoretischen. Ähnlich geschieht auch die Darstellung der α-Verbindung. Ihre Reindarstellung geschieht am besten aus der Pikrinsäureverbindung durch Zersetzen mit Wasser. Sie ist schwer löslich in Alkohol und Äther, verhältnismäfsig leicht in Benzin; aus der alkoholischen Lösung krystallisiert sie in goldgelben rhombischen Täfelchen. Mit konzentrierter H_2SO_4 giebt sie beim Erwärmen eine dunkelviolette Farbe. Die Ausbeute ist hier etwas geringer. Die Oxydation der beiden isomeren *Thymole* geht ebenso vor sich, wie jene der Naphtole, Gegenwart von freien Säuren verhindert sie aber ganz und gar. Als Oxydationsmittel wurden Ferrisalze angewendet: Fe_2Cl_6 (mittels Marmorstaub vollständig neutralisiert), oder besser noch $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4$. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_{14}O + Fe_2(SO_4)_3 = C_{20}H_{26}O_2 + 2FeSO_4 + H_2O + H_2SO_4.$$

Die dabei frei werdende Säure setzt der Oxydation eine Grenze. Neutralisieren derselben schafft nur teilweise Abhilfe. Das so erhaltene, aus Alkohol krystallisierte α-Dithymol $\begin{array}{l}C_{10}H_{12}.OH\\ |\\ C_{10}H_{12}.OH\end{array} + H_2O$ stellt farblose prismatische oder tafelförmige, an trockener Luft matt werdende Krystalle dar, die bei 165,5° schmelzen und sich dabei zum Teil verflüchtigen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzin, Alkohol und Ätzlaugen; mit letzteren giebt es orangefarbene Lösungen, die auf Zusatz von Säuren die ursprüngliche Verbindung unverändert wieder herausfallen lassen. Überhaupt stimmen alle Eigenschaften des α-Dithymols mit jenen der Dinaphtole überein, mit dem alleinigen Unterschiede, dafs es mit Fe_2Cl_6 keine Färbung giebt. Mit Benzoylchlorid erhitzt, giebt es ein Dibenzoyldithymol $C_{20}H_{24}(C_7H_5O)_2O_2$: farblose, glänzende, rhombische Blättchen. bei 215° schmelzend, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, verhältnismäfsig leicht in Benzin. Wässerige Laugen wirken darauf nicht ein, mit alkoholischen Laugen zersetzt es sich leicht. Die Produkte der Oxydation des sogen. β-Thymols oder Cymophenols (Carvacrols) sind vom Vf. noch nicht vollständig studiert. Es verhält sich gegen Ferrisalze in allen Details so wie α-Thymol. Das Hauptprodukt: β-Dithymol (beide Thymole

liefern überdies auch ziemliche Mengen einer harzartigen Substanz) stellt in reinem Zustande lange, feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 154° dar, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzin, unlöslich in Wasser. Es reagiert leicht mit Chlorbenzoyl. Die Ausbeute an beiden Dithymolen schwankte zwischen 30—40 p. c.; es ist aber bei Einhaltung besonderer, aber sehr zeitraubenden Modifikationen des Verfahrens möglich, fast die theoretische Ausbeute zu erreichen. Vorversuche haben gezeigt, daſs auch Metakressol und gewöhnliches Phenol sich ähnlich oxydieren lassen wie Naphtole und Thymole. Vf. hofft, es werde dann die Überführung von Phenolen in Diphenole mittels Oxydation auch bei zwei- und dreiatomigen Phenolen gelingen. Bekanntlich geben manche Substitutionsprodukte des Phenols, wie z. B. Salicylsäure, mit Fe_2Cl_6 ähnliche Farbenreaktionen wie Naphtole; Vf. glaubt, daraus schlieſsen zu dürfen, es werde sich die gleiche Oxydationsreaktion auch mit solchen Körpern ausführen lassen. In gewisser Richtung ist diese Hoffnung sogar schon durch GOLDSTEIN's Untersuchungen über die Oxydation von Nitrophenol (Zurn. rusk. chim. obsc. **6.** 193) bewahrheitet. Vf. knüpft schlieſslich an seine Untersuchungen einige allgemeine Betrachtungen über die Condensation aromatischer Körper. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 130—52. März [31. Dzbr. 1881]).

Th. Chandelon. *Einwirkung alkalischer Hypochlorite auf Phenol.* Ebenso wie durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Phenol Tribromphenol gebildet wird (S. 730) ensteht durch Einwirkung von Hypochloriten, z. B. Natriumhypochlorit Trichlorphenol. Die Einwirkung ist eine allmähliche und vollendet sich erst nach längerer Zeit. Das so erhaltene Produkt ist identisch mit dem Trichlorphenol, welches durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Phenol erhalten wird. Das Verfahren kann mit Vorteil zur Darstellung von Trichlorphenol benutzt werden. Zu diesem Zwecke erschöpft man käuflichen Chlorkalk mit destilliertem Wasser, so daſs man eine konzentrierte Lösung erhält, und setzt einen Überschuſs von ebenfalls konzentrierter Natriumcarbonatlösung hinzu. Das Filtrat verdünnt man, so daſs man eine Lösung gewinnt, welche in 1 ccm 4,5—5 ccm der chlorimetrischen Flüssigkeit von PENOT entspricht: 160 ccm dieser Lösung enthalten mehr Chlor, als nötig ist, um 1 g Phenol umzuwandeln. Letzteres wird in seinem 30fachen Gewicht Wasser gelöst und sovielmal 160 ccm Hypochloritlösung hinzugefügt, als man Gramme Phenol genommen hat. Dann erhitzt man auf 60—70° $^1/_2$—2 Stunden lang je nach der Masse, läſst erkalten und setzt eine alkalische Lösung von arsenigsaurem Natron hinzu bis zur vollständigen Zerstörung des überschüssigen Hypochlorits, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure, filtriert den Niederschlag ab, wäscht denselben aus, preſst ihn ab und schmilzt ihn. Der Vf. erhielt auf diese Weise im günstigsten Falle eine Ausbeute von 95,3 p. c., im ungünstigsten 89 p. c. der theoretischen Menge. (Bull. Par. 116—24. 5 Aug.).

V. Alexejeff. *Über die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten.* Der Vf. beschäftigt sich seit mehreren Jahren (**77.** 310. 405 und **82.** 328) mit diesem Gegenstand. Es hat sich dabei gezeigt, daſs die Erscheinung nicht so einfach ist, wie es nach der Hypothese von DOSSIOS scheinen kann. Nach dieser Hypothese soll die gegenseitige Löslichkeit mit der Temperatur zunehmen. Nun aber hat der Vf. gefunden, daſs für gewisse Körper, z. B. den Isobutylalkohol, die Löslichkeit abnimmt, wenn die Temperatur steigt, ein Verhalten, welches überdies für das Conicin, das Brom und den Äther schon längst bekannt ist; er hat ferner die unerwartete Thatsache festgestellt, daſs die Löslichkeit bis zu einer gewissen Grenze abnimmt, von welcher an sie von neuem steigt in dem Maſse, wie die Temperatur zunimmt: mit anderen Worten, es existiert ein Löslichkeitsminimum, ebenso wie es für die meisten festen Körper ein Löslichkeitsmaximum giebt. Der Vf. ist der Meinung, daſs beide Erscheinungen analoge Ursachen haben, und daſs sie auf der Bildung unbeständiger chemischer Verbindungen beruhen. Aus allem diesem dürfte hervorgehen, daſs die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten eine ziemlich verwickelte Erscheinung ist.

Der. Vf. hat weiter gefunden, daſs gewisse, gewöhnlich als fest bezeichnete Körper mit dem Wasser zwei Arten von Lösungen bilden können. So giebt das Phenol, wenn es mit Wasser gemischt wird, zwei Schichten: die untere ist eine Lösung von Phenol in Wasser, die obere eine Lösung von Wasser in Phenol; die Löslichkeit dieser beiden Flüssigkeiten in einander nimmt mit der Temperatur zu, und bei einer gewissen Grenze (83° für Phenol vom Schmelzpunkt 36°; 68° für reines Phenol) mengen sie sich in jedem Verhältnis. Zahlreiche andere Körper verhalten sich ebenso: so z. B. das Anilin bei Gegenwart von Wasser. Hierfür giebt der Vf. eine graphische Darstellung.

Im vorigen Jahre hat der Vf. gefunden, daſs alle Flüssigkeiten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur merklich in einander lösen, sich bei einer Temperatur, die weit unter ihrem absolutem Siedepunkt (kritische Temperatur) liegt, vollkommen mit einander mischen. Die Flüssigkeiten, welche ein Löslichkeitsminimum besitzen, bilden hiervon keine Ausnahme, abgesehen jedoch von dem Brom und dem Äther, welche sich bei keiner

Temperatur mit Wasser vollständig mischen. Ist die Temperatur zu hoch, so nehmen sie Gasgestalt an und scheinen hierbei dem Gesetz der Auflösung von Gasen zu folgen.

Aus den Untersuchungen über die gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser, von Anilin und Wasser etc. folgt, daſs zwischen den Gesetzen für feste und für flüssige Körper keine wesentliche Verschiedenheit herrscht. Die Untersuchungen lassen in dieser Hinsicht keinen Zweifel und übrigens hat sie der Vf. auch auf einen festen Körper ausgedehnt, welchen man sich sehr leicht im Zustande völliger Reinheit verschaffen kann, nämlich die Salicylsäure.. Diese schmilzt erst bei 151°, ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und einwenig löslicher in siedendem Wasser, unter welchem sie schmilzt. Es wurden geschlossene Röhren präpariert, welche Wasser und Salicylsäure in verschiedenen Verhältnissen enthielten und diese dann in einem Glycerinbad etwas über 100° erwärmt. Alle Röhren enthielten dann eine vollkommen klare Lösung. Beim langsamen Abkühlen trübte sich bei 100° der Inhalt in keiner Röhre, obgleich bei dieser Temperatur das Wasser nur 8 p. c. Salicylsäure löst. Die erste Spur von Trübung erschien erst bei 91° und in diesem Moment schied sich auch in jeder Röhre die Flüssigkeit in zwei Schichten, welche in dem Maſse, wie die Abkühlung weiter schritt, immer trüber wurden.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Hauptresultate:

Salicylsäure p. c.	Sättigungs-Temperatur (trübe)	Salicylsäure p. c.	Sättigungs-Temperatur (trübe)	Salicylsäure p. c.	Sättigungs-Temperatur (trübe)
73,01	68°	42,90	} 90,5°	10,08	85,5°
66,71	67°	38,60	} 90,5°	8,66	83,5°
61,20	76°	21,70	} 90,5°	5,90	73°
60,00	79°	21,20	} 90,5°	4,57	63°
52,00	88°	14,07	87°	2,96	49°
48,00	88,2°	13,78	87°		

Die ersten beiden Lösungen erstarrten bei den betreffenden Temperaturen (68 und und 67°) rasch, die übrigen Lösungen, bis auf die letzte, trennten sich bei den beigesetzten Temperaturen in zwei flüssige Schichten und die letzte schied Krystalle ab.

Was die Löslichkeit der festen Salicylsäure betrifft, so hat der Vf. hierüber einige Versuche nach dem Verfahren von Victor Meyer ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

0,16	1,27	2,44	8,67	p. c. Salicylsäure
12,5°	66°	81°	100°	Sättigungstemperatur.

Diese Zahlen zeigen deutlich, daſs die feste Salicylsäure sich durchaus nicht in derselben Weise löst wie die flüssige, indem letztere bedeutend löslicher ist.

Sie beweisen überdies, daſs die Lösungen der festen und der flüssigen Salicylsäure eine wahre physikalische Isomerie besitzen. So kann z. B. eine Lösung von 5,9 p. c. je nach den Umständen die Salicylsäure in flüssigem oder in festem Zustande enthalten; wenn man die Röhre, welche diese Lösung enthält, bis gegen 100° erhitzt und dann langsam abkühlen läſst, so bemerkt man bei 91° eine Abscheidung von Krystallen; wenn man sie dagegen im Glycerinbade auf 104—105° erhitzt und dann ebenfalls langsam abkühlen läſst, so tritt die erste Trübung erst bei 73° ein und wenige Augenblicke darnach scheidet sich ein flüssiger Tropfen auf dem Boden der Röhre ab.

Der Vf. wird nächstens die Wärmecapazitäten dieser isomeren Lösungen bestimmen. (Bull. Par. **38**. 145—48. 5. Sept.)

E. Nölting und **E. v. Salis**, Über *Nitroderivate der Kresole*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1858—65. 2. Okt. [26. Juli.] Mülhausen i. E.)

Ad. Liebmann, *Einige Nachträge zur Kenntnis des Isobutyl- und Amylphenols*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1990—92. 2. Okt. [6. Aug.] Manchester.)

A. Hebebrand, Über *Verbindungen des Benzo- und Toluhydrochinons mit Aminen und über Verbindungen der Chinone mit Nitranilinen*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1973—76. 2. Okt. [12. Aug.] Marburg.)

H. Schwarz, Über *neue Körper aus dem Steinkohlenteer, α-, β- und γ-Isomeren des Pyrokressols*. (Ber. Chem. Ges. **15**. 2201—6. 2. Okt. [21. Juli.])

Kleine Mitteilungen.

Produktion der Bergwerke und Salinen in Preußen im Jahre 1881.

Produkte	Menge Tonnen	Menge kg	Wert M
I. Bergwerksproduktion.			
1. Mineralkohlen u. Bitumen.			
a. Steinkohlen	43 780 545	—	216 973 961
b. Braunkohlen	10 412 153	—	31 268 991
c. Graphit	—	—	—
d. Asphalt	15 950	—	185 768
e. Erdöl	2 871	—	422 020
Summe 1	54 211 474	—	248 850 740
2. Mineralsalze.			
a. Steinsalz	207 858	050	1 239 246
b. Kainit	160 325	132	2 164 473
c. Andere Kalisalze	385 107	655	3 518 032
d. Bittersalz (Kieserit, Glaubers. etc.)	2 542	900	19 885
e. Boracit (reiner)	76	650	56 068
Summe 2	755 910	387	6 997 704
3. Erze.			
a. Eisenerze	3 906 284	768	26 423 101
b. Zinkerze	659 211	367	9 577 174
c. Bleierze	148 789	989	18 604 625
d. Kupfererze	515 359	574	14 085 743
e. Silber- und Golderze	122	—	118 021
f. Zinnerze	—	—	—
g. Quecksilbererze	—	—	—
h. Kobalterze	32	825	8 206
i. Nickelerze	6	815	1 933
k. Antimonerze	56	812	9 576
l. Arsenikerze	443	—	26 580
m. Manganerze	11 085	719	329 509
n. Wismuterze	—	—	—
o. Uranerze	—	—	—
p. Wolframerze	—	—	—
q. Schwefelkies	124 925	173	1 277 693
r. Sonstige Vitriol- und Alaunerze	17 084	315	25 594
Summe 3	5 383 402	357	70 497 755
Summe I.	60 350 786	744	326 346 199
II. Gewinnung von Salzen aus wässeriger Lösung.			
1. Kochsalz (Chlornatrium)	247 005	729	6 060 653
2. Chlorkalium	51 363	867	6 700 956
3. Chlormagnesium	2 007	500	60 300
4. Schwefelsaure Alkalien:			
a. Glaubersalz	38 909	659	1 924 834
b. Schwefelsaures Kali	10 118	960	1 721 231
c. Schwefelsaure Kalimagnesia	4 272	383	123 280
5. Schwefelsaure Magnesia	12 097	636	74 062
6. Schwefelsaure Erden:			
a. Schwefelsaure Thonerde	5 043	215	551 407
b. Alaun	2 672	396	375 691
Summe II.	373 492	345	17 592 414

(B.-H.-Ztg. 41. 419. 20. Okt.)

Die üblichsten Eisenanalysen, von A. TAMM. Die *Bestimmung des Kohlenstoffes* erfolgt jetzt allgemein dadurch, daſs man das Eisen in Kupferammoniumchlorid auflöst, den ungelösten Kohlenstoff auf einem Asbestfilter sammelt, in einem Verbrennungsrohr verbrennt und die in einem tarierten Kaliapparat angesammelte Kohlensäure wägt. So verfährt man in England, in Searing und vielfach in Deutschland. In Freiberg aber verbrennt man den C nicht in Sauerstoffgas, sondern mittels Chromsäure, und verwandelt ersteren in Kohlensäure. Dies ist aber zeitraubender und verlangt mehr Übung. In Frankreich benutzt man BOUSSINGAULT's Methode und löst das Eisen in Quecksilberchlorid. Jene englische Methode ist auch schneller wie die schwedische Jodmethode, verlangt aber kompliziertere Apparate.

Man löst 300 g Kupferammoniumchlorid in 1 l Wasser und verwendet davon 50 ccm für je 1 g Eisen. Von Roheisen sind mindestens 2 g und von Fluſs- oder Stabeisen 5 g zu lösen. Unter Umrühren, mäſsigem Erwärmen und unter Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoff erfolgt dies in ca. $^1/_2$ Stunde. Da hierdurch der ganze Kohlenstoff bestimmt wird, so ist die Graphitbestimmung meist unnötig. Anderenfalls löst man in Dowlais das Roheisen nicht in Königswasser, sondern nur in Salpetersäure auf; man stellt konstantes Gewicht des Graphits und der Kieselsäure her, verbrennt jenen und wägt diese. Für genaue Graphitangaben ist aber die schwedische Methode jedenfals vorzuziehen.

Die tägliche Probe des Fluſsmetalls erfolgt allgemein nach der kolorimetrischen Methode von EGGERTZ. Seraing und Terrenoire bereiten täglich verschiedene Normalstahllösungen.

Die *Bestimmung des Siliciums* erfolgt in England durch Lösen in Königswasser, Chlorwasserstoff, besonders aber in verdünnter Schwefelsäure. STEAD benutzt wie der Amerikaner DROWN Auflösen in Salpetersäure und Abdunsten mit Schwefelsäure; andere lösen in Königswasser und verdunsten mit Schwefelsäure, besonders sehr kieselreiches Eisen. Ganz anders aber verfahren Creuzot und Terrenoire. Das mit Salpetersäure angefeuchtete Eisenpulver wird in der Muffel geglüht und oxydiert, in Sauerstoffgas erhitzt und dann in trockenem Chlorwasserstoff in Eisenchlorid verwandelt; letzteres verflüchtigt man, und reine Kieselsäure bleibt übrig.

Die verschiedenen *Phosphorbestimmungsmethoden* geben den Phosphor meistens in der Form der gelben Fällung, die man mit Ammoniummolybdat erhält und wägt. Man löst das Eisen entweder mit Salpetersäure und setzt dann Chlorwasserstoff zu, oder mit beiden Säuren zugleich, seltener mit Salpetersäure allein; die erste Methode ist die sicherste. PATTINSON laboriert mit 3 g Eisen, STEAD mit 2 g und Creuzot mit nur 1 g. In England nimmt man gleiche Teile Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spez. Gewicht. Die Fällung und Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt nach den Molybdat- oder Magnesiamethoden. In jenem Falle benutzt man saure, ammoniakalische oder neutrale Ammoniummolybdat-Lösungen. Saure, nach EGGERTZ bereitete Lösung benutzten die Lowther-Werke in Cumberland und Landore, auch Creuzot. Allgemeiner ist die Herstellung einer ammoniakalischen Lösung und die Fällung nach SNELUS' Methode z. B. zu Dowlais und West-Cumberland, ebenso bei PATTINSON in Newcastle on Tyne. STEAD in Middlesbro endlich verwendet neutrale Lösung (100 g Ammoniummolybdat in 1 l Wasser). Die Magnesiamethoden benutzten RILEY in London und Searing.

Zur Prüfung dreier verschiedener Methoden wurden vergleichende Versuche ausgeführt, und lieferten dieselben sehr befriedigende Resultate. Es ergaben nämlich:

Nr. 1	nach EGGERTZ	= 0,020	p. c.,	nach Creuzot	= 0,021	p. c.	P.
„ 2	„ „	= 0,024	„	„ „	= 0,022	„	„
„ 3	„ „	= 0,030	„	„ „	= 0,031	„	„
„ 4	„ „	= 0,029	„	„ „	= 0,028	„	„
				nach SNELUS	= 0,029	„	„
„ 5	„ „	= 0,042	„	„ „	= 0,044	„	„
„ 6	„ „	= 0,062	„	„ STEAD	= 0,065	„	„
„ 7	„ „	= 0,021	„	„ „	= 0,024	„	„
				nach Searing	= 0,022	„	„

Die umständliche Magnesiamethode wurde übergangen. Bei der Phosphorbestimmung von eisenarmen Stoffen, wie Kalkstein, wird Molybdänsäure bei allen Methoden, auſser der EGGERTZ'schen gefällt. Arsenhaltiges Eisen aber scheint nur nach EGGERTZ untersuchbar zu sein, da es bei höheren Temperaturen (über 40°) fällt; anderes Eisen aber läſst sich nach den anderen Molybdatmethoden durch höhere Erhitzung schneller behandeln. Trotzdem behält die sauere Lösung immer den Vorzug, da sie mehr vor Abscheidung der Molybdänsäure schützt, während die Magnesiamethoden der groſsen nötigen Proben wegen sich nicht empfehlen.

Behufs *Bestimmung des Schwefels* haben England und Frankreich die EGGERTZ'sche Schwefelprobe mittels Silberblech nicht eingeführt, weil sie nur für Gehalte unter 0,04 p. c. sich eignet. Dowlais, SNELUS, STEAD u. a. lösen das Eisen in Königswasser, verwandeln den Schwefel in Schwefelsäure und fällen mit Chlorbarium; Searing löst mit rauchender Salpetersäure und Chlorwasserstoff. Andere Methoden verwandeln den Schwefel in Schwefelwasserstoff. Freiberg leitet

die Gase in eine Brom-Chlorwasserstofflösung und bestimmt die Schwefelsäure mittels Chlorbarium. PATTINSON führt die Gase in eine ammoniakalische Kadmiumchloridlösung, oxydiert das gefällte Schwefelkadmium mittels Bromzusatz in Sulfat, säuert mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium. Ähnlich verfährt STEAD. Terrenoire leitet die Gase in eine Bleiacetatlösung, Landore in Kupfervitriol und andere in Silbernitratlösungen. ROLLET in Creuzot leitet durch das glühende Eisenpulver einen gereinigten Strom von $^3/_4$ H und $^1/_4$ CO_2. Bei großem Schwefelgehalte leitet er die Gase in eine Silbernitratlösung und fällt AgS aus; bei kleinem Gehalte führt er sie in eine Flaschenreihe, deren jede 2 ccm Silbernitratlösung von solcher Stärke enthält, daſs der Silbergehalt von 0,0004 g Schwefel = 0,01 p. c. der 4 g schweren Probe gefällt wird. So giebt die Flaschenzahl direkt die Hundertteile Prozent des Schwefelgehaltes an.

Die *Manganbestimmung* erfolgt in England und Belgien mittels Ammoniumacetat, in Frankreich, Deutschland und Schweden mittels Natriumacetat; dabei wäscht man in Schweden die Manganfällung mit kaltem Wasser, versetzt mit 1 Volumproz. HCl von 1,12 spez. Gew., aus, um etwaige Natronsalze zu beseitigen. PATTINSON'S Titriermethode liefert nur ungefähre Resultate, und paſst für Spiegeleisen, Manganeisen etc.

Denain und Creuzot benutzen eine kolorimetrische Methode von OSMOND, und Terrenoire eine Titriermethode von DESHAYES, die aber beide ungenügend sind. Dagegen scheint SÄRNSTRÖM'S Titriermethode mit Natriumdicarbonat für groſse und sehr kleine Mangangehalte ausgezeichnet zu sein. Vergleichende Versuche mit dieser und der Natriumacetatmethode ergaben folgende acht sehr befriedigende Resultate:

0,52, resp. 0,54 p. c.; 0,12, resp. 0,11 p. c.; 0,65, resp. 0,63 p. c.; 0,84, resp. 0,83 p. c.; 0,07, resp. 0,09 p. c.; 0,07, resp. 0,06 p. c.; 11,6, resp. 11,8 p. c.; 49,8, resp. 49,9 p. c.

Wenn man z. B. in Amerika in ein und demselben Eisen 0,313 und 0,619 p. c., sogar 1,14 p. c. Mangan gefunden hat, so beweist dies einfach, daſs man die erforderlichen Vorsichtsmaſsregeln unbeachtet lieſs.

Die *Bestimmung des Eisengehaltes* erfolgt in England durch Titrieren mit Kaliumdichromat, in Frankreich, Belgien und Deutschland mehr mit Kaliumpermanganat. Bei Anwesenheit von Titansäure verwendet Landore zur Reduktion Natriumsulfid, welches auf jene nicht einwirkt. Die in Schweden noch übliche Tiegelprobe liefert den Roheisengehalt, nicht den Eisengehalt eines Erzes; letzteren erhält man aber meist, wenn man den Roheisengehalt mit 0,95 multipliziert. Nur sehr manganreiche Erze müssen auf den reinen Eisengehalt untersucht werden. Aber die Tiegelprobe liefert noch manche andere wertvolle Aufschlüsse, und es ist verwunderlich, daſs dieselbe so wenig verbreitet ist, stellenweise sogar als eine Kuriosität gilt; in England ist sie fast nirgends anzutreffen. (Jernt-Kont. Annaler 1882. 123; B.-H.-Z. 41. 448—49.)

Bestimmung von Coakes und flüchtigen Substanzen in der Kohle, von R. GALLOWAY. R. GALLOWAY aus Dublin hat eine Methode zur Bestimmung der Qualität der Kohle zur Verkokung und ihrer flüchtigen Substanzen zur Kenntnis gebracht, welche, wie behauptet wird, der gebräuchlichen vorzuziehen ist, weil sie die Vorgänge, wie sie bei den gegenwärtigen Prozessen der Gas- und Coakesproduktion vorherrschend sind, genauer wiedergiebt. Sie ist schwieriger, aber andererseits ist keine so feine Wage erforderlich, wie für die anderen Prozesse. Beide Prozesse sorgfältig durchgeführt, geben meist dieselben Resultate; die gewöhnliche Methode ist indessen dazu geneigt, den Coakesgehalt zu niedrig anzugeben, da die Luft zuweilen einen Teil Kohle während des Erhitzens verbrennt. Bei GALLOWAY'S Prozeſs ist die Luft vollständig ausgeschlossen; es ist dabei erforderlich: ein Ofen, die Waage, ein groſser Porzellantiegel, ein Thontiegel und einige Stück Holzkohle. Der Porzellantiegel, welcher, wenn er halb voll Kohle ist, ungefähr 500 gran enthalten muſs, wird zuerst sorgfältig abgewogen. Dann wird er genau mit 500 gran der gepulverten Probe chargiert. Eine Schicht Holzkohlenpulver wird dann auf den Boden des Thontiegels gelegt, welcher viel gröſser sein muſs, als der Porzellantiegel, und auf diese Holzkohle wird der kleinere Tiegel gestellt. Der Raum um und über dem Porzellantiegel wird dann mit kleinen Stücken Holzkohle zugesetzt, von denen der Staub durch Sieben entfernt worden ist, und der Deckel des Thontiegels schlieſslich in seine Lage gebracht. Der Porzellantiegel ist ebenso mit dicht schlieſsendem Deckel versehen. Die Holzkohle dient zwei Zwecken: sie erhält den kleineren Tiegel in seiner Lage und, was wichtiger ist, sie verhindert den Sauerstoff der Luft, Zutritt zur Kohlenprobe zu erlangen. Der Thontiegel wird dann zunächst in den Ofen gestellt, gut mit Coakes bedeckt und eine Stunde lang in guter Rotglut gehalten. Nach Verlauf dieser Zeit wird er vom Feuer entfernt und, ohne gerückt zu werden, abkühlen gelassen. Wenn er ganz kalt ist, wird der äuſsere Deckel fortgenommen und die Holzkohle, welche den Porzellantiegel bedeckt, sorgfältig entfernt. Letzterer wird herausgehoben, anhängende Teile entfernt, dann der Tiegel mit seinem Inhalte gewogen. Das so erhaltene Gewicht, nach Abzug dessen des Tiegels, giebt das Gewicht des Coakes, und da dieses von 500 gran der Probe ausgebracht ist, so ist es leicht, den Prozentsatz zu berechnen. Die flüchtigen Substanzen

werden aus der Differenz erhalten. Nach dem Versuche wird der Porzellantiegel vollkommen schwarz sein, indessen alteriert dies nicht wesentlich sein Gewicht. (Engineer. and Min. Journ.; D. Ind.-Ztg. 1882. 387.)

Gummischmiere für Treibriemen. Man schneidet 0,5 kg Gummi elasticum klein und schmilzt dasselbe mit 0,5 kg Terpentinöl in einem eisernen, gut zugedeckten Tiegel bei 50° C. über Kohlenfeuer. Ist das Gummi geschmolzen, so giebt man 400 g Kolophonium hinzu, rührt gut um, schmilzt wieder und giebt in derselben Weise 400 g gelbes Wachs zu. Während des Schmelzens mufs mitunter gerührt werden. Hierauf bringt man in einen entsprechend grofsen Topf 1,5 kg Fischthran und 0,5 kg Talg, erhitzt, bis aller Talg geschmolzen, und bringt nun, unter stetem Umrühren, die erste Mischung noch warm zu der zweiten. Das Umrühren wird bis zum Festwerden fortgesetzt. Die Schmiere wird folgendermafsen gebraucht. Alle alten brüchigen Riemen werden mittels einer Bürste in der Sonne oder einem recht warmen Lokal auf beiden Seiten gut eingeschmiert und dem Eintrocknen überlassen. Neue oder noch gute Riemen, ebenso wie die brüchigen, werden während des Betriebes von Zeit zu Zeit auf der Innenseite ein wenig eingeschmiert, wodurch dieselben sehr dauerhaft werden und auf den Riemenscheiben, Tambours etc. einen sehr guten Griff bekommen. Statt Gummi elasticum kann man auch billigen alten Abfallgummi verwenden; derselbe mufs aber erst mit Sodalauge $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht werden, und nimmt man von demselben statt 500 g ungefähr 625 g. (Ztschr. des Verb. der Dampfkesselüberwachungsvereine **5**. 83; Ind.-Bl. **19**. 333.)

Inhalt: Alexejeff, P., Krystallform des Azobenzols 761. — Alexejeff, V., Gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten 763. — Bartoli, A., und G. Papasogli, Elektrolyse binärer und anderer Verbb. 753. — Baubigny, Umwandlung der Amide in Amine 760. — Bergwerks- und Salinenproduktion in Preufsen 765. — Butlerow, Oxydationsprodukte von Isodibutylen 754. — Ceresole, M., Acetessigsäuren 757. — Chandelon, Th., Einwirk. alkalischer Hypochlorite auf Phenol 763. — Chanlaroff, M., Verh. von Thiacetsäure gegen Schwefelcyanäthyl 758. — Ciamician, G. L., und M. Dennstedt, Einwirk. von nascierendem Wasserstoff auf Pyrrol 757. — Claus, A., Dibrombernsteinsäure aus Diamidobernsteinsäure 757. — Conrad, M., Halogensubstituierte Acetessigester 759. — Conrad, M., C. A. Bischoff und M. Guthzeit, Synthesen mittels Malonsäureester 759. — Dianin, A. P., Überführung von Phenolen in Diphenole 762. — v. Dumreicher, O., Einwirk. von Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate des Benzols 761. — Emmert, A., und R. Friedrich, γ-Diäthylbutyrolacton 757. — Galloway, R., Best. von Coakes und flücht. Substanzen in der Kohle 767. — Goldstein, M., Siedetemperatur von gesättigten Kohlenwasserstoffen 755. — Gummischmiere für Treibriemen 768. — Hebebrand, A., Verbb. des Benzo- und Toluhydrochinons 764. — Herzfeld, A., Über Maltose 761. — Hill, H. B., und C. R. Sanger, Einwirk. von salpetrigsaurem Kali auf Mucobromsäure 757. — Jacobsen, O., Isodurol, Isodurylsäuren und das dritte Trimethylbenzol 762. — Kablukoff, J., Oxymethylen aus Methylalkohol 757. — Kisel, J., Struktur des Nitroäthans 756; Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe 756. — Ladenburg, A., Benzolformeln 761. — Liebmann, A., Isobutyl- und Amylphenol 764. — Lippmann, E., Umlagerung von Brom an Acetessigester 759. — Ljubavin, N., Berichtigung über Diamidobernsteinsäure 757; Struktur des Glyoxalins 757. — Louise, E., Einwirk. von wasserfreiem Chloraluminium auf Aceton 760. — Lunge, G., und R. Schoch, Unterjodigsaures Calcium 757. — Markownikoff, und N. Ogloblin. Kaukasische Naphta 754. — Mendelejeff, D., Kaukasische Naphta 754. — Menschutkin, N., Zersetzung des tertiären Amylacetats durch Wärme 758. — Meyer, R., Benzolformel 761. — Molcanowsky, Azoxybenzol 761. — Nölting, E., und E. v. Salis, Nitroderivate der Kresole 764. — Schwarz, H., α-, β- und γ-Isomere des Pyrokressols 764. — Spring, W., und E. Legros, Ätherunterschwefligsäuren und organische Disulfide 757. — Stempnewsky, H., Isomere Körper der Formel $C_4H_{10}SO_4$ 757. — Tamm, E., Eisenanalysen 766. — Wallach, O., Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide 761. — Waltz, G., Propyl- und Isopropyläthenyltricarbonsäureester 760.

ANZEIGEN.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Kontinentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 49. **Chemisches Central-Blatt.** 6. Dezember 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

K. Krajevic und **V. Peterson,** Über die *Elastizität der Luft.* Vf. fanden, daſs verdünnte Luft dem MARIOTTE'schen Gesetze nicht folgt: die Elastizität nimmt mit der Verdünnung rascher ab, als die Dichte und wird schlieſslich Null, während die Dichte noch eine merkliche Gröſse repräsentiert. Daraus folgt u. a.: 1. daſs die Erdatmosphäre eine begrenzte sei; 2. daſs die Wägung von Gasen eine Fehlerquelle einschlieſse, weil selbst bei einer vollkommenen Luftpumpe das vollständige Auspumpen der Luft aus dem Ballon unmöglich ist, wenn derselbe tiefer liegt als die Pumpe oder wenn — läge er selbst höher — die Luft aus ihm von oben aus gepumpt wird. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 390. Okt. [28. Sept.])

B. Sreznewskij, *Beziehungen zwischen Verdunstungsgeschwindigkeit, der Natur und der Gröſse der Verdunstungsfläche.* (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 390—91. Oktober. [28. Sept.])

V. Zaioncewskij, *Einige Worte zu Stoljetoff's Abhandlung über den kritischen Zustand der Körper.* (Vergl. **82.** 740.) (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 386—88. Okt.)

H. Gal, *Untersuchungen über den Durchgang alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper.* Bekanntlich verliert Alkohol, wenn er in tierischen Blasen aufbewahrt wird, mit der Zeit einen Teil seines Wassers. Der Vf. hat diese Erscheinung genauer untersucht. Man muſs hierbei zweierlei unterscheiden: 1. den Durchgang der Flüssigkeit durch den davon berührten Teil der Blase; 2. den Durchgang der Gase oberhalb der Flüssigkeit. Die vorliegende Mitteilung enthält nur denjenigen Teil der Untersuchungen, bei welchen der Vf. die Resultante dieser beiden Wirkungen in Beobachtung gezogen hat. Er vermag bereits jetzt zu sagen, daſs seine Resultate nicht in Einklang mit denen früherer Beobachter stehen, welche den Einfluſs der äuſseren atmosphärischen Luft auf den Gang der Erscheinung vernachlässigt haben. Am 1. Juni 1881 brachte Vf. in eine Blase 1 l Alkohol, welcher im GAY-LUSSAC'schen Centensimalaräometer 90° zeigte. Die Temperatur des Arbeitsraumes war der Jahreszeit entsprechend ziemlich hoch. Die Verdampfung durch die Membran verlief sehr rasch; der Alkohol nahm an Stärke zu, aber langsam, nämlich in 14 Tagen nur um 3°; nach Ablauf dieser Zeit betrug der Rest nicht mehr so viel, daſs man seine Stärke am Aräometer messen konnte. Vom 28. Juni bis 16. Juli wurden bei noch höherer Temperatur zwei Blasen, die eine mit Alkohol von 70°, die andere mit solchem von 50° gefüllt; in der ersteren verlief die Konzentration regelmäſsig bis 94°; in der zweiten sank der Gehalt zuerst von 50° bis auf 43°, erhielt sich so drei Tage lang und stieg hierauf in vier Tagen auf 52°. In beiden Fällen war die Verdampfung sehr rasch und zwar, wie sich in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Beobachter erwies, um so rascher, je schwächer der Alkohol war.

Während diese Versuche eine Bestätigung dafür liefern, daſs der Alkohol im allgemeinen in tierischen Blasen an Konzentration zunimmt, ergaben andere Versuche ein umgekehrtes Resultat. Diese Versuche dauerten vom 24. Oktober bis 1. Dezember bei beträchtlich niedrigerer Temperatur und regnerischem nebligen Wetter. Zwei Blasen, die

eine mit Alkohol von 68°, die andere mit solchem von 48° wurden in demselben Raume aufgehängt. In der ersteren sank der Gehalt von 68 auf 25°, also in einem Tage um 1,16°. Der Inhalt der zweiten Blase zeigte am 26. Nov. nur noch 12°, was einer Verminderung um 1,06° pro Tag entspricht. Dabei hatte sich die Menge des stärkeren Alkohols rascher vermindert, als die des schwächeren. Ein dritter Versuch mit Alkohol von 72° ergab vom 20. Nov. bis zum 8. Dez. eine Verminderung des Gehaltes auf 53°. Die Konzentration nahm also pro Tag um 1° ab.

Nachdem hierdurch der Einfluſs der Temperatur und des Wassergehaltes der äuſsern Luft konstatiert war, führte Vf. noch folgende Gegenversuche aus. Es wurden Blasen mit Alkohol von verschiedener Stärke unter Glocken gebracht, deren Luft man durch Ätzkalk trocken erhielt; die Temperatur betrug fast konstant +10°. Hierbei wurde eine regelmäſsige Konzentration des Alkohols beobachtet. Dagegen zeigte sich das Umgekehrte, wenn man die Blasen in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum brachte. Der Alkohol wurde immer schwächer.

Der Vf. gedenkt schlieſslich der früheren Versuche von Sömmering in den Jahren 1812, 1814 und 1824, sowie der von Liebig (1849), und bemerkt, daſs bei den von diesen Gelehrten angestellten Erörterungen dieses Phänomens zu viel von der Rolle, welche die Membran dabei spielt und zu wenig von den Bedingungen der äuſseren Atmosphäre gesprochen worden ist. Wenn bei dieser Erscheinung nur die Natur der Membran und der Flüssigkeiten in betracht käme, so müſste der Verlauf für eine und dieselbe Membran und die gleiche Flüssigkeit an allen Orten der gleiche sein, was nach dem vorhergehenden nicht der Fall ist. Mögen jene Einflüsse immerhin in betracht kommen, so sind sie doch gegenüber denen des äuſseren Mittels untergeordnet. Die Erscheinung wird noch durch den Einfluſs der Masse und der Dampfspannung verwickelter. Die alkoholische Flüssigkeit nimmt an Konzentration zu oder ab, je nachdem ihre Dämpfe bei dem Austritte aus der Membran mit trockner oder feuchter Luft in Berührung kommen. Es lassen sich hiernach Bedingungen voraussehen, unter denen die Konzentration konstant bleiben muſs. (C. r. **95.** 844—46. [6.*] Nov.)

K. Krajevic, *Gewichtsbarometrograph.* Vf. beschreibt detailliert einen äuſserst empfindlichen Barometrographen, wie er ihn auch in der anläſslich des zehnjährigen Bestandes der russ. physikalischen Gesellschaft veranstalteten physikalischen Ausstellung zur Schau gebracht hat. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 213—25. Juni.)

W. Th. Luginin, *Apparat zur Bestimmung der spezifischen Wärme in festen und flüssigen Körpern.* Derselbe besteht der Hauptsache nach aus zwei Cylindern ungleicher Höhe, die mittels zweier Messingplatten von etwa 5 mm Dicke aneinander liegen und mit ihnen abgeschlossen sind. In die Platte, die die Basis des höheren Cylinders bildet, ist exzentrisch zur Axe der Vorrichtung eine Öffnung geschnitten, in welche ein cylindrischer Kasten eingelötet ist, bestimmt zur Unterbringung des zu erwärmenden Körpers. Auch die Platte des zweiten Cylinders hat einen Ausschnitt, gleichfalls exzentrisch und symmetrisch mit der Öffnung der Wärmekammer. Dieser Ausschnitt endigt in eine nach abwärts etwas erweiterte, in den niedrigeren Cylinder führende Öffnung. Wird dieser letztere an der Axe des Apparates umgedreht, so kommt diese Öffnung gegenüber jener der Wärmekammer zu liegen, und die darin untergebrachte Substanz fällt in das Kalorimeter. Die Erwärmung geschieht mittels Dampf, der mittels einer besonderen Röhre aus einem um den Apparat liegenden Kesselchen zugeleitet wird. Der Dampf tritt in den oberen Cylinder ein, geht dann in den unteren über und hebt sich längs der äuſseren Wandungen aufwärts, wodurch er den Apparat vor Abkühlung schützt und wird schlieſslich mit einer Röhre zu dem mit dem Kesselchen verbundenen Kühler geleitet. Das sich im unteren Cylinder ansammelnde Kondensationswasser wird mittels eines Kautschukschlauches zum Kesselchen zurückgeführt. Der ganze Apparat ist mit Filz und darüber mit Leder umnäht. Die Öffnung des unteren Cylinders ist bis zum Momente des beginnenden Versuches geschlossen. Die Umdrehung dieses Cylinders behufs Fallenlassens der erwärmten Substanz ins Kalorimeter geschieht mit Hilfe einer eigenen Handhabe. Der ganze Apparat hängt auf Zapfen zwischen zwei guſseisernen Trägern, die zu beiden Seiten eines Holzbrettes stehen, auf welchem auf einer Metallschiene das Kalorimeter ruht, um zur erforderlichen Zeit unter den Apparat geschoben zu werden. Das Kalorimeter selbst ist vor Erwärmung sowohl vom Apparate als vom Kesselchen aus geschützt. Dem zu untersuchenden Körper wird Kugelform gegeben und dadurch ein Verspritzen des Wassers beim Hineinfallen desselben vermieden. Zur Kontrolle der Funktion dieses Apparates bestimmte Vf. die spezifischen Wärmen einiger Körper, die in dieser Beziehung bereits gründlich untersucht sind und erhielt präzise Resultate. (Ag 0,05722, Regnault: 0,05701; Messing 0,09373, Regnault: 0,0940; $PbCl_2$ 0,06512, Regnault: 0,066.) Weiter bestimmte Vf. die spezifischen Wärmen von 11,31 prozent. Al-Bronze zu 0,10432 und von Petersburger Ebonit zu 0,39858. Die Vorteile des Apparates sind nach Vf. 1. das auto-

matische Fallen des Körpers aus ganz geringer Fallhöhe, wobei derselbe, im Kalorimeter angekommen, möglichst noch dieselbe Temperatur hat, wie in der Wärmekammer; 2. das Einfallen vollzieht sich immer in gleicher Weise (mit Ausnahme des NAUMANN'schen Apparates, der die Idee zur Konstruierung des beschriebenen gab, hat diese Vorteile kein anderer Apparat); 3. bei dem Umstande, daſs der Apparat von allen Seiten gedeckt ist, erwärmt er sich bedeutend rascher als jener von REGNAULT. Das Wasser im Kesselchen kann selbstverständlich auch durch eine höher siedende Flüssigkeit ersetzt werden. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 52—54. Febr. [7. Januar.] St. Petersburg.)

W. Th. Luginin, *Beleuchtungsart der Thermometer bei kalorimetrischen Untersuchungen an trüben Tagen.* Vf. verwendet hierzu GEISSLER'sche Röhren verschiedener Formen, wie sie im Handel vorkommen, und entweder aus Uranglas verfertigt oder mit irgend einer phosphoreszierenden Flüssigkeit gefüllt sind (z. B. einer Lösung von Chininsulfat, Fluorescein u. dergl.). Diese Röhren beleuchten das Thermometer sehr hübsch, wenn sie in eine Linie damit aufgestellt werden, ohne sich zu erwärmen und ohne die von äuſseren Einflüssen stammenden Versuchsfehler zu erhöhen. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 2—3. Jan. [3.* Dez. 1881.])

A. Stepanoff, *Differentialgalvanoskop.* (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 7—9. Jan.)

2. Allgemeine Chemie.

D. Klein, Über das *Gesetz des Isomorphismus.* Dasselbe lautet nach BERZELIUS: 1. Zwei Körper sind isomorph, wenn sie die gleiche Krystallform haben und in denselben Formen zusammen krystallisieren können. 2. Die isomorphen Körper haben eine analoge chemische Zusammensetzung. Viele Thatsachen, die sich auf verschiedene Klassen von Salzen, z. B. auf die Metawolframate, auf die Silicowolframate, auf gewisse Doppelfluoride und Oxyfluoride etc. beziehen, nötigen dazu, dem zweiten Satze folgende Form zu geben: Die isomorphen Körper haben eine analoge oder eine wenig voneinander abweichende chemische Zusammensetzung und eine Gruppe der chemischen Elemente der gleichen Art oder von identischer chemischer Funktion gemeinsam, welche den gröſsten Teil ihres Gewichtes ausmacht. (C. r. **95.** 781—84. [30.*] Okt.)

3. Anorganische Chemie.

D. Tommasi, Über die *Hydrate des Eisenoxydes.* Diese können in zwei isomere Reihen gebracht werden: (α) rote Eisenoxydhydrate; (β) gelbe Eisenoxydhydrate.

Reihe der α-Hydrate.	*Reihe der β-Hydrate.*
Diese werden durch Fällen eines Ferrisalzes mittels Kalium, Natrium oder Ammoniak erhalten.	Man erhält dieselben durch Oxydation von Eisenoxydulhydrat, Magnethydrat und Ferrocarbonat.
$\alpha Fe_2O_3,3H_2O$ (?)*	$\beta Fe_2O_3,3H_2O$; es beginnt, bei 70° sein Wasser abzugeben.
$\alpha Fe_2O_3,2H_2O$; es beginnt, bei 50° sein Wasser abzugeben.	$\beta Fe_2O_3,2H_2O$; es beginnt, bei 105° sein Wasser abzugeben.
$\alpha Fe_2O_3,H_2O$; es beginnt, bei 92° sein Wasser abzugeben.	$\beta Fe_2O_3,H_2O$; es beginnt, bei 150° sein Wasser abzugeben.
αFe_2O_3 (braun).	βFe_2O_3 (rot oder gelbrot).
Dichte von αFe_2O_3 = 5,11.	Dichte von βFe_2O_3 = 3,95.
Diese Hydrate zeigen nach dem Kalcinieren die Erscheinung des Glühens.	Diese Hydrate zeigen nach dem Kalcinieren die Erscheinung des Glühens nicht.
Sie lösen sich leicht in Säuren, selbst in den schwächsten.	Sie sind wenig löslich in verdünnten und konzentrierten Säuren.

* Die Verbindung, welche man erhält, wenn man ein Eisenoxydsalz durch Ammoniak fällt, hat niemals die Zusammensetzung eines Trihydrates; deshalb ist die Formel, welche man derselben beilegt, durchaus imaginär.

Das Eisenchlorid löst sie in reichlicher Menge, und diese Lösung giebt einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, wenn man sie mit Natriumsulfat oder Schwefelsäure versetzt.	Eisenchlorid löst sie nicht. Mittels dieses Reagenzes kann man nicht nur bestimmen, ob ein Hydrat zur Reihe α oder β gehört, sondern auch die Trennung bewirken.
Diese Hydrate verlieren ihr Wasser, wenn man sie in Wasser kocht.	Diese Hydrate verlieren beim Sieden mit Wasser nur 2 Moleküle Wasser; das dritte Molekül geben sie nicht ab, selbst wenn man sie in einer konzentrierten Lösung von Chlorcalcium kocht.

(Bull. Par. **38.** 152—53. 5. September.)

J. W. Mallet, Über die *Eigenschaften des reinen Aluminiums.* Zur Darstellung des reinen Metalles wurde käufliches Aluminium (enthaltend 96,89 Al, 1,84 Fe, 1,27 Si und eine Spur Kupfer) durch Behandlung mit Brom in das Bromid umgewandelt. Eine gröfsere Menge hiervon (mehr als 2 kg) wurde durch sorgfältige fraktionierte Destillation unter genauer Regelung der Temperatur gereinigt, was man so oft wiederholte, bis das Produkt vollkommen farblos war und beim Auflösen in Wasser keine Spur von Verunreinigungen mehr erkennen liefs. Die Reduktion des Metalles geschah allerdings unter grofsen Schwierigkeiten und mit beträchtlichem Verluste durch Erhitzen mit Natrium in einem Tiegel, welcher aus einem gereinigten Gemenge von Thonerde und Natriumaluminat hergestellt war. Die hierdurch erhaltenen grofsen Aluminiumkugeln wurden vor dem Lötrohre auf einer Unterlage von Thonerde umgeschmolzen, dann eine kurze Zeit in Salzsäure gelegt, mit Wasser gut abgewaschen und getrocknet. Die Farbe des in dieser Weise gereinigten Aluminiums ist bedeutend weifser, als die des käuflichen Metalles, auf dem Schnitte nahezu zinnweifs, ohne irgend einen Stich ins blaue. Der Glanz der frischen Schnittfläche ist bedeutend stärker, als der des Zinnes. Das reine Metall ist ferner weicher und hämmerbarer als das käufliche. Das spez. Gewicht bei 4° wurde = 2,583 gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Die spez. Wärme = 0,2253 für Temperaturen zwischen 0 und 100°. Wird diese Zahl mit dem Atomgewichte 27,02 multipliziert, so erhält man die Atomwärme 6,09. (Sep.-Abdr. vom Vf. eingesandt.)

L. F. Nilson, Über *das metallische Thorium.* Berzelius stellte das Metall im Jahre 1829 durch Reduktion des wasserfreien Chlorids und des Kaliumdoppelchlorids mittels Kalium dar, und im Jahre 1861 Chydenius durch Reduktion mittels Natrium. Beide Produkte stimmten in ihren Eigenschaften überein, nur dafs sich das letztere leichter in warmer Schwefelsäure und Salpetersäure auflöste. Das spez. Gew. wurde gleich 7,657 bis 7,795 gefunden. Der Vf. hat die Versuche wiederholt, indem er die Reduktion des wasserfreien Kaliumthoriumchlorids durch Erhitzen mit Natrium unter Zusatz von Chlornatrium in einem eisernen Tiegel bewirkte. Nach der Behandlung des Rückstandes mit Wasser blieb ein graues schweres Pulver, welches unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen Krystallen bestehend erschien. Das metallische Thorium ist fast unschmelzbar; sein Pulver nimmt unter starkem Druck Metallglanz an, ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenso wie bei 120° an der Luft fast unveränderlich, entzündet sich, wenn es bis zur Rotglut erhitzt wird, in Luft und in Sauerstoff und oxydiert sich unter blendendem Glanze. Mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel verbindet es sich beim Erhitzen. Durch Wasser wird es weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Wasserstoffgas, sehr unbedeutend in der Kälte, etwas rascher in der Wärme; auch konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Wärme sehr langsam darauf ein, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Weder verdünnte, noch konzentrierte Salpetersäure greifen das Metall an, verdünnte Salzsäure nur langsam, rauchende Salzsäure dagegen leicht und ebenso Königswasser, dagegen wird es von Alkalien nicht angegriffen. Das spez. Gew. wurde im Mittel von zwei Analysen gleich 11,000 gefunden, woraus der Vf. schliefst, dafs das von Chydenius erhaltene Metall stark verunreinigt war. Das spez. Gew. der Thonerde, erhalten durch Glühen des Sulfates, wurde bei zwei Versuchen 10,2207 und 10,2198 gefunden, welche Zahlen bedeutend von denjenigen abweichen, die Berzelius, Damour und Chydenius erhielten: 9,402, 9,366, 9,228. Unter der Annahme, dafs das Atom des Thoriums äquivalent mit 4 Atomen Wasserstoff ist, berechnet sich aus dem Atomgewicht und der Dichte für das Atomvolum die Zahl 21,1. übereinstimmend mit dem Zirkon (21,7), dem Cer (21,1) dem Lanthan (22,6) und dem Didym (21,5). (C. r. **95.** 727—29. [23.*] Okt.; Ber. Chem. Ges. **15.** 2537—47. 13. Nov. [Okt.] Upsala.)

L. F. Nilson, *Bestimmung des Äquivalents des Thoriums.* Die folgenden Versuche sind ausgeführt worden: Nr. 1 bis 6 mit dem Sulfat *a*, welches viermal im wasserhaltigen Zustande gefällt wurde; Nr. 7 bis 10 mit dem Sulfat *b*, welches in der Mutterlauge des

Salzes *a* gelöst blieb. Die Lösung des Salzes *a* krystallisierte bei 15° und schied grofse, glänzende Krystalle ab, während die Lösung des Sulfats *b* bei 25° weniger grofse matte Krystalle gab. Die krystallisierten Sulfate verlieren ihr Krystallwasser bei wenig erhöhter Temperatur und hinterlassen ein Anhydrid, welches in der Weifsglühhitze zu reiner Thonerde reduziert wird. Das Salz *a* entsprach genau der Formel: $Th_2SO_4 + 9H_2O$; sorgfältig getrocknet, ist es an der Luft unveränderlich. Da das wasserfreie Sulfat dagegen sehr hygroskopisch ist, so zog es der Vf. vor, von dem krystallisierten Salze auszugehen; für das Salz *b*, welches nur 8 Mol. Wasser enthält, war dies aber unmöglich, weil es während des Wägens etwas Feuchtigkeit aus der Luft anzog. Deshalb ist der Vf. bei diesem Salz, also bei den Versuchen 7 bis 10, von dem daraus gewonnenen Anhydrid ausgegangen. Folgendes sind die Resultate:

Sulfat *a*.

	Wasser	SO_3		ThO_2	Äquiv.	Atomg.
Mittel aus sechs Versuchen	27,573	27,336	54,909	45,091	58,11	232,43

Sulfat *b*.

Mittel aus vier Versuchen	—	37,703	—	62,297	58,09	232,3.

Diese Zahlen gestatten folgende Schlüsse:

1. dafs die Sulfate *a* und *b* ein Metall von genau dem gleichen Äquivalent enthalten; 2. dafs das Sulfat unzweifelhaft homogen war; 3. dafs das Aquivalent des Thoriums 58,10 ist, wenn das des Sauerstoffes gleich 8 und das des Schwefels gleich 16 angenommen wird. Eine Bestimmung der spezifischen Wärme des Metalles wird, wie der Vf. hofft, bald ergeben, wie grofs das Atomgewicht zu nehmen ist; für jetzt nimmt er es vierwertig an. Die älteren Bestimmungen des Atomgewichtes haben auf so abweichende Zahlen geführt, dafs man sie nur aufzuzählen braucht, um sich zu überzeugen, dafs sie nichts als Annäherungen sind. Berzelius fand durch die Analyse des einfachen und Doppelsulfates im Jahre 1829 die Werte 239,52, 235,43, 236,99 und 240,20; Chydenius im Jahre 1861 durch die Analyse des Sulfates, Acetates, Formiates und Oxalates: 237,40, 237,40, 241,80, 231,39; Delafontaine im Jahre 1863: 232,11, 234,48, 229,05, 229,25 und 235,40. In neuester Zeit (1874) hat Cleve zwei gut übereinstimmende Reihen von Analysen veröffentlicht, durch welche er die Werte 233,8, resp. 233,96 erhielt. Er oxydierte das Oxalat $Th, 2C_2O_4 + 2H_2O$ durch Sauerstoff und bestimmte die Kohlensäure, sowie die nach der Verbrennung zurückbleibende Thonerde. Seine Rechnung gründet sich auf das Verhältnis $4CO_2 : ThO_2$. Er nimmt demnach die Zahl 234 als das Atomgewicht an. Der Vf. hält die obigen Werte für korrekter. (C. r. **95**. 729—30. [22.*] Okt.; Ber. Chem. Ges. **15**. 2527—37. 13. Nov. [Okt.] Upsala.)

Rich. Akerman, Über das *Rosten des Eisens*. (B.-H.-Zg. **41**. 469—72. 10. Nov. Stockholm.)

K. Preis und **B. Rayman**, Über *Bromverbindungen des Zinns*. 1. *Zinntetrabromid*. Vff. stellten mit gewöhnlichem Stafsfurter Brom nach der üblichen Methode durch Erwärmen mit Zinn Zinnbromid dar; wiewohl reines $SnBr_4$ fest ist, erstarrte das Destillat beim Abkühlen doch nur teilweise. Bei der fraktionierten Destillation des Rohproduktes begann dasselbe bei 170° zu sieden und lieferte bis 196° eine nicht erstarrende Flüssigkeit; Fraktion 196—198° erstarrte schon teilweise, Fraktion 198—203° fast vollständig. Der flüssigbleibende Teil siedete nach weiterem Ausfraktionieren zwischen 181 bis 190° und erwies sich als $SnClBr_3$, seine Eigenschaften stimmten ganz mit jenen des von Ladenburg erhaltenen Körpers. Fraktion 202—203° bestand aus reinem $SnBr_4$. Seine Konstanten bestimmen zu können, wurde eine weitere Menge mit reinem Brom dargestellt. $SnBr_4$ stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine weifse Masse von Perlmutterglanz dar. Beim Auskrystallisieren aus seiner Lösung in $SnClBr_3$ giebt es schöne wasserhelle Krystalle, deren Messung an ihrer Unbeständigkeit an der Luft scheiterte. Noch schönere, wiewohl kleinere Krystalle wurden durch längeres Stehenlassen von $SnCl_4$ in einer gekorkten Flasche am Fenster bei Sommertemperatur erhalten, wobei $SnBr_4$ allmählich sublimierte und diamantglänzende Krystalle absetzte. Der Schmelzpunkt wurde zu 33° gefunden; das spez. Gew. bei 35° zu 3,349; der Siedepunkt endlich zu 203,3° (korr.). Geschmolzenes $SnBr_4$ löst leicht J und S. Auch löst sich $SnBr_4$ ohne merkliche Zersetzung in Wasser, scheidet aber beim Erhitzen Zinnoxydhydrat aus. Durch eine glühende Glasröhe geleitet, zersetzt sich der Dampf von $SnCl_4$ nur mäfsig, ob er mit Luft, Stickstoff oder CO_2 gemischt ist.

2. *Zinntetrabromidammoniak*. $SnBr_4$ nimmt beim Erwärmen in einer NH_3-Atmo-

sphäre begierig NH_3 auf und verwandelt sich in eine weifse Masse, die jedoch selbst nach wiederholtem Zerreiben und nachfolgender Behandlung mit NH_3 keine konstante Zusammensetzung zeigt. Beim Erhitzen im Kölbchen verliert sie viel NH_3, wird gelb und geht zuletzt in Dampf über, der sich zu einem gelblichen Sublimat kondensiert und der Zusammensetzung $SnBr_4.2NH_3$ entspricht.

3. *Bromozinnsäure.* Vff. erhielten diese Verbindung zuerst beim Studium der Produkte der Einwirkung von $SnBr_4$ und Br auf Alkohole. Wird Amylalkohol mit $SnBr_4$ und Br zusammengebracht, so bildet sich viel BrH; aus der öligen Flüssigkeit schiefsen beim Erkalten kleine farblose Krystalle an, von der Zusammensetzung $H_2SnBr_6.8H_2O$. Dieselbe Säure wurde auch direkt aus $SnBr_4$ und HBr dargestellt. Vff. stellten folgende Salze dieser Säure dar: das Na-, Ca-, Sr-, Mn- und Fe-Salz, sämtlich der Formel: $M_2SnBr_6.6H_2O$ entsprechend; dann das Nickelsalz $NiSnBr_6.8H_2O$, sowie endlich das Mg- und Co-Salz mit $10H_2O$.

4. *Zinntetrabromidhydrat.* Überläfst man festes $SnBr_4$ der Einwirkung feuchter Luft, so zerfliefst es zu einer klaren Flüssigkeit, die im Exsiccator über Schwefelsäure farblose, durchsichtige, an der Luft rauchende Krystalle von starkem Glanz ausscheidet. Ebensolche Krystalle enthält man, wenn man $SnBr_4$ geradezu in wenig Wasser löst und allmählich über H_2SO_4 verdunsten läfst. Die Krystalle sind nach der Formel $SnBr_4.4H_2O$ zusammengesetzt.

5. *Oxybromide.* Eines der Oxybromide wurde durch Zufall bei Herstellung von bromozinnsaurem Barium erhalten. Aus dem Gemenge der Lösungen von $SnBr_4$ und $BaBr_2$ krystallisierte anfänglich $BaBr_2$ heraus; da die Musterlauge von frei gewordenem Br stark gefärbt war, wurde etwas metallisches Zinn zugefügt und beim weiteren Verdunsten Krystalle erhalten, die kaum Spuren Ba enthielten, sich mit Wasser schon in der Kälte zersetzten und der Formel:

$$Sn_3Br_6O.12H_2O = 2SnBr_2.SnBr_2O.12H_2O$$

entsprachen. Die Zersetzung mit H_2O vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$Sn_3Br_6O + 2H_2O = H_2SnO_3 + 2SnBr_2 + 2HBr.$$

Die Mutterlauge nach Ausscheidung obiger Verbindung gab noch weiter ein Oxybromid der Formel $Sn_5Br_8O_2.10H_2O$. Wird fortgesetzt. (Listy chem. **6.** Beilage: 31—33. 37 bis 40. 49—51. Januar bis März. Prag.)

F. Parmentier, Über ein *Hydrat der Molybdänsäure,* $MoO_3,2HO$. Die Lösung des molybdänsauren Ammoniaks in Salpetersäure scheidet, wie bekannt, nach längerer Zeit einen gelblichen krystallinischen Niederschlag aus und ein ähnlicher bildet sich in Lösungen von molybdänsaurem Kali in Salpetersäure. Die Salpetersäure scheint demnach bei der Bildung dieser Substanz eine gewisse Rolle zu spielen; da überdies die gelbe Farbe und ihre Unlöslichkeit an die Phosphomolybdate erinnert, so könnte der Gedanke Platz greifen, dafs hier eine Verbindung der Molybdänsäure mit kleinen Mengen Salpetersäure und Ammoniak oder Kali vorliegt; mit einem Worte: ein *Azotomolybdat* entsprechend den Phosphomolybdaten. Es schien von Interesse, diese Annahme zu prüfen, weil eine notwendige Konsequenz davon die Existenz einer der dreibasischen Phosphorsäure entsprechende Salpetersäure wäre, da jene allein im stande ist, sich mit der Molybdänsäure zu verbinden. Der Vf. hat daher die Zusammensetzung der betreffenden Substanz zu bestimmen versucht. Die Produkte, welche man mit Molybdaten von verschiedener Zusammensetzung und Herkunft erhält, sind identisch; sie enthalten weder Basen noch Salpetersäure, sondern nur Wasser und Molybdänsäure; sie krystallisieren gut und entsprechen einem bestimmten Hydrat der Molybdänsäure. Die Krystalle gehören dem klinorhombischen Systeme an; sie sind sehr wenig löslich in Wasser und in Säuren bei verschiedenen Temperaturen. Ein Liter Wasser löst bei 15° kaum mehr als 0,5 g. Sie effloreszieren und verlieren im trocknen Vakuum die Hälfte ihres Wassers; bei 200° geben sie alles Wasser ab und hinterlassen eine vollständig sublimierbare, bläulichweifse Substanz. In Alkali und Alkalicarbonaten lösen sie sich ohne Rückstand und diese Lösungen hinterlassen beim Verdampfen gewöhnliche Molybdate. Die Lösung der Krystalle in Ammoniak bleibt auf Zusatz einer Ammoniakmagnesialösung klar und giebt auch mit Salpetersäure erst nach sehr langer Zeit einen Niederschlag, gerade so wie die gewöhnlichen Molybdate. Erhitzt man Krystalle von verschiedener Herkunft mit Kupfer zur Rotglut, so geben sie keine Spur von Stickstoff ab. Werden die aus molybdänsaurem Ammoniak erhaltenen Krystalle mit Kalilauge in einem zur Ammoniakbestimmung geeigneten Apparate erhitzt, so läfst sich kein Ammoniak auffinden. Die Krystalle geben bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung $MoO_3,2HO$ entsprechen. (C. r. **95.** 839—41. [6.*] Nov.)

A. Müntz und **E. Aubin**, Über die *Verteilung des Ammoniaks in der Luft und in den meteorischen Wässern in grofser Höhe.* Das Ammoniak kommt in der Luft in sehr geringer Menge vor, aber es hat eine hohe Bedeutung für die Entwickelung der Gewächse. Man weifs seit langer Zeit, dafs es dem Boden durch die atmosphärischen Gewässer zugeführt wird, und SCHLÖSING hat gezeigt, dafs es auch durch die Ackererde absorbiert und direkt durch die Blattorgane der Pflanzen fixiert wird. Anstatt, wie man früher meinte, aus dem Boden entwickelt zu werden, wird es der Luft fortwährend durch die Kontinente entzogen oder es nimmt Teil an der Bildung der Gewebe organisierter Wesen. Die Atmosphäre giebt demnach fortwährend Ammoniak ab und würde gänzlich davon befreit werden, wenn es nicht auf andere Weise wieder erstattet würde. SCHLÖSING hat gezeigt, dafs das Meer hierbei als Regulator wirkt, welcher der Atmosphäre das Ammoniak wieder giebt, das ihm durch die Kontinente entzogen wird. Die Vff. wollten eine Ergänzung zu diesen Versuchen liefern, indem sie Ammoniakbestimmungen in Luft in grofser Höhe ausführten. Die hierzu nötigen Apparate waren auf dem Pic du Midi in einer Höhe von 2877 m aufgestellt. Die Bestimmungen wurden alle an demselben Tage von 6 Uhr früh bis 6 Uhr abends ausgeführt. Folgendes sind die Resultate:

		Ammoniak in 100 cbm Luft bei 760 mm Druck und 0°
16. August 1882	33,88 cbm : H = 544 und t = 10° Himmel klar, Wolken in den Thälern, Wind SW.	1,66 mg
17. August	57,93 cbm : H = 545,3, t = 9° Dicker Nebel, Wind WNW. schwach	3,03 „
18. August	62,50 cbm : H = 546,5, t = 12° Himmel klar, Wolken in den Thälern, Wind O	0,72 „
19. August	59,60 cbm : H = 547,3, t = 10° Schönes Wetter, später Wolken, Wind NW	1,28 „
20. August	67,67 cbm : H = 546, t = 9° Nebel, Wind W	1,61 „
21. August	70,71 cbm : H = 546,5, t = 12° Schönes Wetter, gegen Abend Nebel, Wind veränderl.	0,92 „
22. August	63,40 cbm : H = 547,5, t = 12° Himmel klar, Wind O	0,89 „
23. August	63,30 cbm : H = 544,6, t = 10° Schönes Wetter, Wind O.	0,85 „

Diese Zahlen sind nicht sehr von denjenigen verschieden, welche an der Oberfläche des Bodens erhalten wurden. Es folgt hieraus, dafs das Ammoniak durch die verschiedenen Schichten der Atmosphäre diffundiert. Die geringe Zahl der Beobachtungen gestattet nicht, einen Einflufs der Windrichtung zu konstatieren. Das allgemeine Mittel würde 1,35 mg für 100 cbm Luft sein. Nachdem hierdurch die Anwesenheit des Ammoniaks in hohen Luftschichten nachgewiesen war, konnte man erwarten, dafs auch in den dort kondensierten Wässern Ammoniak sich finden würde. Die Vff. haben während ihres Aufenthaltes auf dem Pic du Midi Regen, Schnee und Nebelwasser untersucht. Die Regenwässer enthielten zwischen 0,80 * und 0,34 mg im Liter, in der Regel etwa 0,20 mg. Die Nebelwässer enthielten zwischen 0,19 bis 0,64 mg und die Schneewässer zwischen 0,06 und 0,14 mg.

Vergleicht man diese Zahlen mit den von BOUSSINGAULT und anderen Beobachtern früher bei der Untersuchung von Wasser aus den unteren Schichten der Atmosphäre erhaltenen, so sind sie beträchtlich kleiner als letztere. BOUSSINGAULT fand im Mittel 0,52 mg im Liter, und LAWES und GILBERT noch mehr. Der geringere Ammoniakgehalt der in der Höhe gesammelten Wässer kann, was den Regen betrifft, auf gröfsere Verdünnung des Ammoniaks und auf die Abwesenheit von salpetersaurem Ammoniak zurückgeführt werden. Beim Schnee erklärt sich die Differenz dadurch, dafs der auf dem Pic du Midi gesammelte vollkommen trocken, also unfähig war, Ammoniak zu kondensieren, während der Schnee an der Erdoberfläche in der Regel feucht ist und deshalb das Ammoniak kondensiert und überdies auch noch salpetersaures Ammoniak anzieht, welches sich immer in den unteren Schichten der Atmosphäre findet. Was endlich die Nebel betrifft, so werden diese in der Regel an dem betreffenden Orte gebildet, haben also tiefere Schichten der Atmosphäre nicht durchzogen. (C. r. **95.** 788—90. [30.*] Okt.)

* So im Original. Dürfte wohl ein Druckfehler sein. Ref.

H. Hager, *Empirische Bestimmungsmethode des spezifischen Gewichts der Schwefelsäure.* In einen Reagiercylinder giebt man von der englischen Schwefelsäure eine 4 bis 5 cm hohe Schicht und streut Bittersalzkrystalle darauf. Dieselben dürfen nicht untersinken, widrigenfalls die Säure leichter als 1,829—1,830 ist. Mit der reinen Schwefelsäure von 1,836—1,840 spez. Gew. verfährt man in gleicher Weise, wirft aber vier bis sechs glatte, nicht verwitterte Eisenvitriolkrystallstücke darauf. Zwei Drittel dieser Krystalle müssen am Niveau schwimmend bleiben. Meist bleiben sie alle am Niveau. Wenig verwitterte Krystalle sind schwerer und sinken unter. Eisenvitriol hat ein spez. Gew. von 1,834—1,835, Bittersalzkrystalle ein solches von 1,828—1,829. (Pharm. Centralhalle **23**. 523. 2. Nov.)

B. E. Sloane, Über die *Löslichkeit von Jod in Arsentrichlorid.* Wird Jod mit flüssigem Arsentrichlorid in geschlossenen Röhren erhitzt, so löst es sich unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit darin auf, und zwar in um so gröfserer Menge, je höher man erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das überschüssige Jod in Krystallen aus. Quantitative Bestimmungen ergaben, dafs 100 Tle. $AsCl_3$ bei 0° 8,42, bei 15° 11,88, bei 96° 36,89 Tle. Jod lösen. (Chem. News **46**. 194—195. 27. Okt. Univ. of Virginia.)

B. E. Sloane, Über *Arsenpentajodid.* Nachdem der Vf. vergebens versucht hat, ein Arsenpentachlorid darzustellen (S. 148), hat er verschiedene Versuche angestellt, um die entsprechende Jodverbindung zu erhalten. Durch Erhitzen von Arsen mit Jod im Verhältnis von As : J_5, bezw. J_6, entstanden Produkte von abwechselnder Zusammensetzung. Als man dagegen 7 Atome Jod mit 1 Atom As 45 Minuten lang auf 190° erhitzte, erhielt man ein Produkt, welches bei der Analyse auf 75 As, 639—641 J (statt 635) ergab. Um den Körper in krystallinischer Form zu erhalten, löste man ihn in Schwefelkohlenstoff und liefs bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator eindampfen. Es blieben aber nur rubinrote Krystalle von AsJ_3 gemischt mit Jodkrystallen zurück. Das Pentajodid scheint also beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff zersetzt zu werden. (Chem. News **46**. 194. 27. Okt. Univ. of Virginia.)

Moritz Traube, Über die *Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff.* Vorläufige Mitteilung. (Ber. Chem. Ges. **15**. 1325—26. 23. Okt. [30. Sept.] Breslau.)

W. H. Seamon, *Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Kohlenstofftetrachlorids mit Chlorwasserstoff und anderen Halogenverbindungen.* Diese Versuche, in so verschiedenartiger Weise sie auch ausgeführt wurden, führten nur zu negativen Resultaten. (Chem. News **46**. 195. 27. Okt. Univ. of Virginia.)

A. Weber, Über *Chlorcalcium.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1316—17. 23. [1.] Okt. Zürich.)

Constantin Fahlberg und **Semper**, *Darstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat aus Bauxit.* Nach den Untersuchungen der Vff. gelingt es, unter Anwendung von Bleisuperoxyd aus dem Bauxit ein eisenfreies Aluminiumpräparat darzustellen. Das Verfahren umfafst: 1. Die Darstellung des Bleisuperoxydes, 2. die Behandlung der Aluminiumsulfatlösung mit Bleisuperoxyd, 3. die Regeneration des Bleisuperoxyds.

1. *Darstellung des Bleisuperoxyds.* Bleioxyd wird successive mit Chlornatrium und mit Chlorkalk behandelt: 200 Tle. PbO und 100 Tle. NaCl werden feucht in einem Mörser zerrieben, bis die Masse die weifse Farbe des Bleioxychlorids angenommen hat; hierauf erhitzt man das Produkt mit einer klaren Lösung von Chlorkalk, bis die Farbe rein braun geworden ist; hierauf bleibt nur noch übrig, das Produkt auszuwaschen und in feuchtem Zustande aufzubewahren.

2. *Behandlung des Aluminiumsulfats mit Bleisuperoxyd.* Die Lösung des Sulfats mufs vollkommen neutral oder schwach alkalisch sein, da das Eisen aus sauren Lösungen durch Bleisuperoxyd nur unvollkommen abgeschieden wird. Für 1 Tl. in der Lösung enthaltenen Eisens braucht man 20 Tle. trocknes PbO_2. Man setzt letzteres in Teigform der Salzlösung zu und rührt fortwährend um, wobei eine Temperaturerhöhung vermieden werden mufs, welche die Bildung eines basischen Eisenaluminiumsulfates begünstigen und einen Teil des Eisens in Lösung erhalten würde. Die Lösungen dürfen nicht zu konzentriert sein, wenn das Aluminiumsulfat mehr als 10 p. c. Eisen enthält, da in diesem Falle die Elimination des Eisens erschwert wird; enthalten die Lösungen aber weniger als 10 p. c. Eisen, so werden sie rasch und leicht von diesem Metall durch Bleisuperoxyd befreit, selbst wenn sie eine Konzentration von 25° B. besitzen. Was die Reaktion betrifft, die hierbei stattfindet, so nehmen die Vff. an, dafs das Bleisuperoxyd zugleich als Säure und als Metalloxyd einwirkt, und dafs es sich einfach mit dem Eisensulfat verbindet, ohne sich zu zersetzen. Einen Beweis für diese Anschauung können sie zur Zeit noch nicht beibringen, aber was dafür spricht, ist der Umstand, dafs bei der Regeneration des Bleisuperoxydes dieses mit denselben aktiven Eigenschaften begabt wieder erhalten wird, als wenn es frisch bereitet wäre. Bei der praktischen Ausführung dieses Verfahrens mufs man dafür Sorge tragen, dafs alles Eisen in der Lösung im Zustande von Oxyd

enthalten ist, denn die Ferrosalze würden durch das Bleisuperoxyd zuerst oxydiert werden müssen, woraus ein Verlust des letzteren resultieren würde. Die Oxydation der Ferrosalze kann leicht durch Natriumnitrat oder durch Chlorkalk geschehen. Für die Analyse ist es dagegen gleichgültig, ob das Eisen als Oxydul oder Oxyd in der Lösung vorhanden ist, da beide durch das Bleisuperoxyd gefällt werden.

3. *Regeneration des Bleisuperoxyds.* Der braune Niederschlag wird in der Filterpresse abgepreſst, in Wasser verteilt und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt, welche das Bleisuperoxyd ungelöst zurück läſst. Dasselbe läſst sich in dieser Weise sehr oft zu dem gleichen Zwecke benutzen.

Es ist den Vff. überdies gelungen, mittels des Bleisuperoxyds auch verschiedene andere Metalle von Eisen zu trennen. Über die Anwendung dieser Reaktion zur Analyse werden sie später berichten. (Bull. Par. **38**. 154—56. 5. Sept.)

W. H. Barlow, Über die *mechanischen Eigenschaften des Aluminiums.* Der Vf. stellte einen Aluminiumbarren von 3 Fuſs Länge und $^1/_4$ Zoll im Gevierte her und unterwarf denselben, unter Leitung des Londoner Universitätsprofessors Kenedy auf des Letzteren Versuchsmaschine sorgfältigen Untersuchungen auf Zugfestigkeit, Kompression, Torsion, Elastizitätsmodul, Elastizitätsgrenze und Dehnbarkeit. Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, das das Gewicht eines Kubikzolles 0,0972 engl. Pfund (2,688 g pro Kubikzentimeter) und somit das spezifische Gewicht 2,688 beträgt; die Zugfestigkeit wurde mit ca. 12 t pro Quadratzoll (1890 kg pro Quadratzentimeter) ermittelt*. Der Elastizitätsmodul ist 10 000. Die Dehnbarkeit von 2 Zoll langen Stücken war nur 2,5 p. c., doch ist vorauszusetzen, daſs das Metall in dieser Beziehung vervollkommnet werden könnte. Die Zugfestigkeit zu dem Gewichte in Beziehung gebracht, ergiebt für das Aluminium und einige andere Metalle die folgende Zusammenstellung:

	Gewicht eines Kubikfuſses in engl. Pfunden	Zugfestigkeit pro Quadratzoll in engl. Pfunden	Länge eines Stabes, der eben noch sein eigenes Gewicht zu tragen vermag
Guſseisen . . .	444	16 500	5 331
Bronze	525	36 000	9 893
Stabeisen	480	50 000	15 000
Stahl von 35 t pro Quadratzoll	490	78 000	23 040
Aluminium . . .	168	26 880	23 040 .

Wenn also die Festigkeit des Aluminiums in bezug auf sein Gewicht in betracht gezogen wird, so ergiebt sich ein mechanischer Wert, der einem Stahle von 35 t Zugfestigkeit pro Quadratzoll (5500 kg pro Quadratzentimeter) nahezu gleichkommt. Leider ist Aluminium heute noch ein sehr theures Metall und giebt das zu seiner Darstellung beobachtete Verfahren wenig Hoffnung, daſs es in allgemeine Verwendung werde genommen werden können. Seine physikalischen Eigenschaften lassen aber jedenfalls erkennen, daſs es in allen Fällen, in denen Festigkeit des Materiales bei Leichtigkeit und groſser Elastizität gefordert werden, vorzüglich geeignet ist. Denn seine Ausdehnung an der Elastizitätsgrenze ist ungefähr dreimal so groſs wie jene des Stahles, und fünfmal so groſs wie jene des Stabeisens. (Vortrag, gehalten auf der British Association; Österr. Ztschr. **30**. 588. 4. Nov.)

Wiesner, *Uranylkaliumchromate.* Nach Berzelius bekommt man direkt $UO_2.CrO_4$, wenn man das Nitrat mit Kaliumchromat fällt. Dem Vf. gelang es nicht, auf diese Art alkalifreies Salz zu erhalten, vielmehr entstanden dabei Doppelchromate. Diese zersetzen sich mit Wasser. So wurden folgende Verbindungen erhalten:

$$UO_2.CrO_4 + K_2CrO_4 + H_2O$$
$$3(UO_2.CrO_4) + 2K_2CrO_4 + 7H_2O$$
$$4(UO_2.CrO_4) + 3K_2CrO_4 + 7H_2O.$$

Überdies wurde auch:

$$3(UO_2.CrO_4).K_2Cr_2O_7 + 14H_2O$$

in seideglänzenden goldgelben Nadeln erhalten. Vf. spricht die Ansicht aus, die verschie-

* Bei der Umrechnung ist hier nach Noback 1 engl. Fuſs = 0,304 797 m, somit 1 engl. Kubikzoll = 16,4125 ccm, ferner 1 engl. Pfd. = 453,592 65 g, 1 Ton = 1016,0475 kg angesetzt worden.

denen erhaltenen Verbindungen seien Zersetzungsprodukte eines bei der Fällung sich bildenden ursprünglichen Körpers unter dem Einflusse des Wassers. Vf. knüpft daran Bemerkungen über die Analyse dieser Chromate. (Anzeiger der böhmischen Naturf.-Vers. 61—62. Mai.)

J. Meschecerskij, Über *Salze der Wismutsäure.* Vf. versuchte die Darstellung von wismutsaurem Barium durch Zusammenschmelzen von Wismutoxyd, Baryt und chlorsaurem Kalium oder Salpeter. Es gelang ihm aber nicht, Präparate von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, hauptsächlich weil die Ba-Salze beim Behandeln der Schmelze mit Wasser sich unter O-Entwickelung zersetzten. Es wurden nach dem Auswaschen mit Wasser schwarze Rückstände, mitunter solche von rötlicher oder bräunlicher Nuance erhalten, deren O-Gehalt größer war, als er der Bildung von Bi_2O_5 entspräche. Es haben sich somit Superoxyde gebildet, was auch damit übereinstimmt, daß die Rückstände aus Salzsäure Chlor entwickeln. Auch Kalk und Magnesia liefern bei der analogen Behandlung keine wismutsauren Salze. Die erwähnten Bariumverbindungen, nachdem sie gut ausgewaschen waren und beim Stehen unter Wasser keinen O mehr entwickelten, lieferten solchen neuerdings beim Zusammenbringen mit BaO_2 oder mit wässeriger $KClO_3$-Lösung. Beim Zusammenschmelzen mit Salpeter ist die Ba-Verbindung reicher an O; in einem Falle war z. B. die Zusammensetzung 46,4 p. c. Bi, 39,4 Ba, 1,03 H_2O und 13,17 p. c. O, was beiläufig der Zusammensetzung von 14 BaO, 5 Bi_2O_5, BiO_2, 3 H_2O entspricht. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 280—81. Okt. [16.* Sept.])

Die Thermodynamik chemischer Vorgänge,

von

H. Helmholtz.

Bearbeitet von Fr. Niemöller.

II.

Die freie Energie eines Körpers läßt sich am einfachsten definieren für den Fall, daß der Körper bei allen Veränderungen durch ein Reservoir auf konstanter Temperatur erhalten wird. Die freie Energie fällt dann begrifflich im wesentlichen mit der potentiellen Energie zusammen, und man kann sie folgendermaßen erklären:

I. *Geht ein Körper bei konstanter Temperatur aus einem Zustande A in den Zustand B über, so ist die Abnahme der freien Energie gleich dem Maximum der äußeren Arbeit, welche der Körper bei diesem Übergange leisten kann.*

Natürlich ist die freie Energie der Masse des Körpers proportional. Aus obiger Definition folgt, daß nur der Unterschied der freien Energien eines Körpers für zwei verschiedene Zustände experimentell bestimmbar ist. Da man auf keine Weise den Körper in einen Zustand bringen kann, in welchem er gar keine äußere Arbeit mehr leisten kann, so gelingt es auf experimentellem Wege nicht, die ganze freie Energie eines Körpers anzugeben. Die Frage nach der ganzen freien Energie ist aber auch für praktische Zwecke bedeutungslos.

Es befinde sich ein Kilogramm vollkommenes Gas in einem diathermanen Cylinder, der durch einen Kolben verschlossen und durch ein Reservoir auf konstanter Temperatur erhalten wird. Das Gas habe das Volum v ccm und den Druck p Atmosphären, die absolute Temperatur sei ϑ. Dann ist:

$$\frac{pv}{\vartheta} = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0}.$$

Dehnt das Gas sich um einen Kubikzentimeter so langsam aus, daß durch die vom Reservoir einströmende Wärme die Temperatur konstant erhalten wird, so leistet das Gas bei diesem langsamen umkehrbaren Vorgange die Maximalarbeit p (kgcm), denn beträgt der Querschnitt des Kolbens 1 qcm, und wird er um 1 cm verschoben, so erfährt er auf

dieser Strecke den Druck von p kg. War die anfängliche freie Energie F_1, die neue kleinere gleich F_2, so ist:

$$F_1 - F_2 = p = \frac{p_0 v_0 \vartheta}{v \vartheta_0}.$$

Mit Hilfe der Integralrechnung findet man, daſs allgemein

$$F_1 - F_2 = \frac{v_0 p_0 \vartheta}{\vartheta_0} \log \frac{v_2}{v_1}$$

ist, wenn das Gas sich bei der Temperatur ϑ vom Volum v_1 bis zum Volum v_2 ausdehnt. Wenn ein Gas, welches bei 0° C. den Raum von einem Kubikzentimeter einnimmt und den Druck 760 mm Quecksilber besitzt, sich isothermisch bis zum tausendfachen Volum ausdehnt, so kann es bei dieser Ausdehnung die äuſsere Arbeit von 165 cal leisten.

Die Gleichung $F_1 - F_2 = p$ zeigt uns folgendes: Wenn das Volum um eine Einheit zunimmt, so giebt die Abnahme der freien Energie die Kraft an, mit welcher der Körper diesen Übergang bewirkt. Dieser Satz läſst sich verallgemeinern. Der Zustand eines Gases ist vollständig definiert durch sein Volum und seine Temperatur, aber es kommen auch Körper vor, deren Zustand von mehr als zwei Gröſsen abhängt. Z. B. ist der Zustand einer komprimierten Salzlösung abhängig von dem Volum v, dem Verhältnisse der Wassermenge w zur Salzmenge s und der Temperatur ϑ.

Auch für solche Körper gilt der Satz:

II. *Nimmt eine Veränderliche um eine Einheit zu, so giebt die Abnahme der freien Energie die Kraft an, mit welcher der Körper diese Zunahme der Veränderlichen bewirkt.*

Wenn ein mg Wasser zu einer Salzlösung gemischt wird, so wird das Wasser mit einer gewissen Kraft angezogen und festgehalten, so daſs, wenn alle Moleküle eines mg Wasser in der Lösung an einer Schnur befestigt wären, eine gewisse Kraft an der Schnur wirken müſste, um die Anziehung zwischen dem mg Wasser und der Lösung zu überwinden. Mit Hilfe des Begriffes der freien Energie gelingt es, diese Kraft aus der Spannung des Wasserdampfes über der Salzlösung numerisch zu berechnen. Man muſs das mg Wasser auf umkehrbarem Wege an die Lösung bringen, indem man es erst aus reinem Wasser verdunsten läſst und darauf den Dampf in die Salzlösung niederschlägt, wobei die Temperatur durch ein Reservoir von auſsen konstant erhalten wird. Bei umkehrbarem Vorgange wird nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie die Maximalarbeit von der Salzlösung geleistet.

Um diese Arbeit, resp. die Abnahme der freien Energie der Salzlösung bei der Überführung von einem mg Wasser bequem berechnen zu können, nehmen wir an, daſs die Salzlösung sich in der Kugel eines Thermometers befinde; die Röhre des Thermometers sei sehr lang und habe den Querschnitt von einem qmm. (Wir benutzen in folgendem die Einheiten mg, mm, sec.) Das mg Wasser befinde sich oben in der Röhre, die etwas umgebogen sei. Befindet sich nun am oberen Ende der Röhre ein Kolben, der ohne Reibung beweglich ist, so wirkt auf den Kolben von unten der Druck p des Dampfes über der Salzlösung, von oben der Druck P des gesättigten Wasserdampfes, so daſs der Kolben mit der zu äuſserer Arbeit benutzbaren Kraft $P - p$ von der Salzlösung nach unten gezogen wird. Wird der Kolben langsam nach unten bewegt, bis das mg Wasser verdampft ist, und ist V ccm das Volum eines mg gesättigten Wasserdampfes bei der absoluten Temperatur ϑ, so ist $V(P-p)$ die auf diesem Wege von der Salzlösung geleistete äuſsere Arbeit. Bewegt sich der Kolben weiter herunter, so wird der von oben her wirkende Druck allmählich von P auf p sinken; ist er gleich p geworden, so ist gerade ein mg Wasser in die Lösung niedergeschlagen. Auf dem letzten Wege ist die Arbeit geleistet, $\int_V^v (p'-p)dv'$, wenn $v (> V)$ das Volum eines mg Wasserdampf beim Druck p ist. Die Gesamtarbeit ist gleich: $(P-p)V + \int_V^v (p'-p)dv'$; da p unter dem Integral-

zeichen konstant ist, so findet sich $PV - pv + \int_V^v p'dv'$, und durch partielle Integration ergiebt sich für die gesuchte Arbeit der Ausdruck $\int_p^P v'dp'$. Da für ungesättigten Wasserdampf das MARIOTTE'sche Gesetz nahezu gilt, so findet sich, dafs die Maximalarbeit, welche die Lösung bei Überführung von 1 mg Wasser leistet, gleich ist:

$$K = \frac{V_0 p_0 \vartheta}{\vartheta_0} \log \frac{P}{p}. \qquad 1)$$

Nach der Definition I. hat die freie Energie der Lösung um den Betrag K bei dieser Überführung abgenommen. Nach dem Satze II. ist diese Gröfse zugleich die Kraft, mit welcher die Lösung bei der Überführung des Wassers wirkt, oder:

Die unter 1) angegebene Gröfse ist die Kraft, mit welcher die Lösung, über welcher die Dampfspannung gleich p ist, ein mg Wasser anzieht.

Nach den Messungen von GAY-LUSSAC ist bei einer Kochsalzlösung von 0° C„ deren spez. Gew. 1,2 ist, das Verhältnis von $P : p$ etwa gleich 4 : 3. Da nun $V_0 p_0$ nach meinem ersten Referat (pag. 655) etwa gleich $1{,}35 . 10^{11}$ ist, so ist die Kraft, mit welcher 1 mg Wasser von der Lösung festgehalten wird, gleich $1{,}35 . 10^{11} \log \frac{4}{3}$ absoluten Krafteinheiten; man findet die Kraft gleich $\frac{0{,}39 . 10^{11}}{9806} = 4 . 10^6$ mg, oder gleich 4 kg. Nach REGNAULT ist bei einer Lösung von 1 Äquivalent SO_3 mit 3 Äquivalent Wasser das Verhältnis $P : p$ gleich 100 : 6, hiernach zieht diese Lösung ein mg Wasser mit der bedeutenden Kraft von 37 kg an.

HELMHOLTZ berechnet aus der freien Energie einer Salzlösung den von der Konzentration abhängigen Teil der elektromotorischen Kraft eines reversiblen Elements. Zur Bestätigung seiner Formel wählt er die von ihm angegebene Zinkkalomelkette, deren schon pag. 704 Erwähnung geschah. Die eine Elektrode ist Kalomel, welches sich auf Quecksilber befindet, die andere ist amalgamiertes Zink; die Flüssigkeit des Elements ist Zinkchlorid. Der von dieser Kette gebildete Strom oxydiert das Zink, also bildet $ZnCl_2$, welches in die Lösung übergeht, während eine äquivalente Menge des festen Hg_2Cl_2 reduziert wird. Bei umgekehrter Stromrichtung wird Zink aus der Lösung reduziert und neues Hg_2Cl_2 gebildet. Das Element ist also reversibel.

Die Ursache der elektromotorischen Kraft dieser Kette ist in zwei Vorgängen zu suchen. Erstens in der Kraft, womit das Quecksilber vom Zink verdrängt wird, zweitens in der Anziehung, welche die nicht gesättigte Lösung auf das Salz $ZnCl_2$ ausübt. Der letzte Teil hängt ab von der Konzentration. Eine verdünnte Lösung wird eine gröfsere elektromotorische Kraft liefern als eine konzentrierte.

Um blofs diesen letzteren Teil der elektromotorischen Kraft zu messen, setzt HELMHOLTZ zwei solche Elemente A und B mit verschieden konzentrierten Lösungen einander entgegen, dann wird in einem Element soviel Salz neu gebildet, als im anderen gelöst wird. Die elektromotorische Kraft eines solchen Doppelelements hängt also blofs von dem Unterschiede der Konzentrationen ab.

Da die Formel von HELMHOLTZ nicht ohne höhere Rechnung hergeleitet werden kann, so soll wenigstens ein Ausdruck für die elektromotorische Kraft für den einfacheren Fall auf elementarem Wege hergeleitet werden, dafs beide Elemente zwar verschieden konzentrierte, aber schwache Lösungen enthalten. Da offenbar die elektromotorische Kraft nicht von dem absoluten Gewichte des Wassers und Salzes, sondern nur vom Verhältnisse beider Bestandteile in jedem Elemente abhängt, so können wir annehmen, dafs das Gewicht des Salzes in beiden Elementen gleich sei, in jedem gleich S mg, dagegen die Wassergewichte verschieden seien; w_1 sei das Gewicht des Wassers in A, w_2 in B. Es sei $w_1 > w_2$, dann enthält das erste Element die verdünntere Lösung. Sind noch w_1 und w_2 grofs gegen S, so sind beide Lösungen schwach konzentriert. Wir nennen F_1 die freie Energie der Lösung in A, F_2 die freie Energie der Lösung in B und bezeichnen

mit q die Salzmenge, die in der Sekunde von der magnetischen Stromeinheit in A neu gebildet, in B zerlegt wird.

Geht nun in der Sekunde der Strom J durch A und B, so wird in A die Salzmenge Jq gebildet, in B dasselbe Gewicht Salz zerlegt. Die freie Energie der Lösung in A wird um D_1 abnehmen, d. h. sie kann nach dem Stromdurchgange nicht mehr so viel Salz aufnehmen, die freie Energie in B wird um D_2 zunehmen, so dafs von beiden Lösungen zusammen die Arbeit $D_1 - D_2$ geleistet werden kann nach der Definition I.

Ist E die elektromotorische Kraft des Doppelelementes in magnetischem Mafse, so ist JE die äufsere Maximalarbeit, welche der Strom in der Zeiteinheit leisten kann. (Etwa zur Bewegung von Maschinen etc.) Es mufs demnach die Gleichung bestehen:

2) $$JE = D_1 - D_2.$$

Wir haben D_1 und D_2 zu berechnen. Gleichung 1) giebt an, um wie viel die freie Energie einer Salzlösung abnimmt beim Zusatze von einem mg Wasser. Bei schwach konzentrierten Lösungen kann man nach Wüllner setzen: $\frac{P}{p} = 1 + \frac{bs}{w}$, wo b eine von der Natur des Salzes abhängige Konstante ist, die nach den Messungen von J. Moser bei Chlorzinklösung gleich 0,354 ist für die Temperatur 20,2° C. Ist $\frac{s}{w}$ klein, so kann man für $\log \frac{P}{p}$ setzen $\frac{bs}{w}$, wenn man die höheren Potenzen von $\frac{bs}{w}$ fortläfst. Nach Gleichung 1) ist dann die Abnahme der freien Energie für 1 mg H_2O, wenn man noch $\frac{V_0 p_0 \vartheta b}{\vartheta_0}$ mit k bezeichnet, gleich $\frac{ks}{w}$. Ist nun F_0 die freie Energie einer Salzlösung mit dem Wassergewichte w_0 und dem Salzgewichte S, F_1 die freie Energie nach Zusatz von einem mg H_2O, so ist demnach, wenn w_0 grofs gegen S ist, $F_1 = F_0 - \frac{kS}{w_0}$. Wird der Wassergehalt nicht von w_0 auf $w_0 + 1$, sondern von w_0 auf w_1 erhöht, so findet sich für die freie Energie der Salzlösung im Elemente A:

3) $$F_1 = F_0 - kS \log\left(\frac{w_1}{w_0}\right)$$

und

4) $$F_2 = F_0 - kS \log\left(\frac{w_2}{w_0}\right).$$

Die letzte Gleichung ergiebt die freie Energie der Salzlösung in B.

Wächst nun in A beim Durchgange des Stromes J die Salzmenge S um Jq, so nimmt nach 3) die Energie F_1 um $D_1 = kJq \log\left(\frac{w_1}{w_0}\right)$ ab, die Zunahme D_2 in B beträgt: $kJq \log\left(\frac{w_2}{w_0}\right)$. Demnach ist $D_1 - D_2 = kJq \log\left(\frac{w_1}{w_2}\right)$. Vergleicht man diese Gleichung mit 2), so findet sich unter Weglassung des Faktors J, wenn man für k seinen Wert einsetzt:

5) $$E = \frac{V_0 p_0 \vartheta b q}{\vartheta_0} \log\left(\frac{w_1}{w_2}\right).$$

Setzt man nach Helmholtz $\frac{s}{w} = h$ (h heifst der Verdünnungswert der Lösung), so ist $w_1 = h_1 S$; $w_2 = h_2 S$, also kann man in 5) noch für $w_1 : w_2$ setzen $h_1 : h_2$. Es ist für Chlorzink $E = 0{,}474.10^{11} \log\left(\frac{h_1}{h_2}\right)$, oder mit der Kraft eines Daniell verglichen (wenn man durch $1{,}09.10^{11}$ dividiert), $E = 0{,}43 \log\left(\frac{h_1}{h_2}\right)$ Daniell. *Die Kraft kann also beliebig grofs werden, wenn das Konzentrationsintervall grofs genug ist.*

Die genaue Formel für konzentriertere Lösungen ergiebt sich folgendermafsen:

Nach Gleichung 1) ist:

$$6)\qquad \frac{\partial F}{\partial w} = -\frac{V_0 p_0 \vartheta}{\vartheta_0} \log \frac{P}{p}.$$

Integriert man nach w und nennt F_0 die freie Energie der Gewichtseinheit wasserfreien Salzes, so findet sich für das Element A:

$$7)\qquad F_1 = F_0 . s_1 - \frac{V_0 p_0 \vartheta}{\vartheta_0} \int_0^{w_1} \log \left(\frac{P}{p}\right) dw.$$

Eine ähnliche Gleichung gilt für das zweite Element. An Stelle der Gleichung 2) gilt jetzt die Gleichung:

$$8)\qquad EJ = -Jq \frac{\partial F_1}{\partial s_1} + Jq \frac{\partial F_2}{\partial s_2}.$$

Es ist also 7) nach s_1 partiell zu differenzieren. Anstatt nach s_1 kann man in 7) unter dem Integralzeichen noch h differenzieren, also ist:

$$9)\qquad \frac{\partial F_1}{\partial s_1} = F_0 - \frac{V_0 p_0 \vartheta}{\vartheta_0} . \int_\infty^{h_1} h . \frac{d \log p}{dh} dh.$$

Stellt man eine ähnliche Gleichung für F_2 auf und setzt beide Gröfsen in 8) ein, so wird:

$$10)\qquad E = \frac{V_0 p_0 \vartheta q}{\vartheta_0} \int_{h_2}^{h_1} h \frac{d \log p}{dh} dh.$$

Zur Berechnung der elektromotorischen Kraft der Zink-Kalomelkette leitet Helmholtz aus den Beobachtungen von J. Moser über die Dampfspannung der Chlorzinklösung den Ausdruck her:

$$11)\qquad P - p = \frac{68{,}6432}{h} + \frac{31{,}2944}{h^2}.$$

P ist bei der Temperatur 20,2° C. gleich 237,79 mm Wasser. Der bequemen Integration wegen bringt er p auf die Form:

$$12)\qquad p = 31{,}2944 \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{h}\right)\left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{h}\right),$$

worin $\alpha = 0{,}24545$, $\beta = 0{,}53171$ ist.

Aus 10) berechnet sich dann:

$$13)\qquad E = \frac{V_0 p_0 \vartheta q}{\vartheta} \left\{\beta \log \left(\frac{h_1 - \beta}{h_2 - \beta}\right) - \alpha \log \left(\frac{h_1 + \alpha}{h_2 + \alpha}\right)\right\}.$$

Die magnetische Stromeinheit zerlegt in der Sekunde 0,071545 mg $ZnCl_2$. Dieses ist der Wert von q. ϑ ist = 293°, ϑ_0 = 273° C. Für $V_0 p_0$ benutzt Helmholtz den theoretischen Wert $1{,}25985 . 10^{11}$.

Die Formel 13) ergiebt mit Hilfe der gegebenen Werte der Konstanten die elektromotorische Kraft E in absoluten Einheiten von der Dimension: $\frac{mg^{\frac{1}{2}}\ mm^{\frac{3}{2}}}{sec^2}$, deren $1{,}0954 . 10^{11}$ auf 1 Daniell gehen. Helmholtz reduziert E auf die elektromotorische Kraft seiner Kalomelkette, welche er = 1,043 Volt (1 Volt = 0,9 Daniell) findet.

Für das gröfste angewandte Konzentrationsintervall $h_1 = 9{,}1992$, $h_2 = 0{,}8$ teilt Helmholtz folgendes Resultat mit:

Elektromotorische Kraft zwischen 17,7 und 20°.

Beobachtet {Maximum 0,11648 / Minimum 0,11428}
Mittel aus 13 Tagen: 0,11541
Berechnet: 0,11579.

Hier beträgt diese Kraft nur etwa ein Achtel von der ganzen Kraft des Elementes. Bei verdünnteren Lösungen würde aber E viel gröfsere Werte erreichen. Die genauen Messungen wurden aber für gröfsere Konzentrationsunterschiede unmöglich gemacht durch die grofse Neigung des Chlorzinks, basische Salze zu bilden.

Kleine Mitteilungen.

Über Wolframstahl. Wenn man dem Tiegelstahle in den letzten Stadien seiner Herstellung Wolframmetall hinzufügt, so erhält man eine Legierung, welche einige merkwürdige Eigentümlichkeiten hat und als Wolframstahl bekannt ist. Sind in dem Stahle 10—12 p. c. Wolfram, so wird er so hart, dafs er weder auf der Drehbank, noch mit der Feile sich bearbeiten läfst. Er kann nur geschmiedet und geschliffen werden. Stahl mit 5—6 p. c. Wolfram ist noch ziemlich hart, aber man kann doch schon eher mit demselben zurecht kommen. Der Wolframstahl ist fähig, intensiv magnetisiert zu werden, und die Magnete, welche aus ihm gemacht werden, zeigen eine ungewöhnliche Stärke. Es ist daher offenbar, dafs der Wolframstahl bedeutende Anwendungen in magnetischen Apparaten finden wird.

Bisher wird Wolfram häufig in der Fabrikation von Werkzeugen verwendet. Muchet's patentierter Stahl enthält gleichfalls Wolfram. Die Werkzeuge erhalten durch Schmieden ihre Form, werden dann geschliffen und sind aufserordentlich hart. Man behauptet, dafs oftmals kleine Quantitäten Wolfram dem gewöhnlichen Stahle beigefügt werden, um ihn etwas zu verbessern. Dieser Stahl ist weich und elastisch, aber ungleich dem wahren Wolframstahle kann er gehärtet und angelassen werden.

In England wird reines Wolfram zu etwa 4 sh. pro Pfd. verkauft, so dafs man eine Legierung von Wolfram und Eisen von ganz bestimmter Zusammensetzung leicht herstellen kann, was für Fabrikationsproben wichtig ist. Sicherlich ist in nicht gar ferner Zeit eine grofse Entwickelung nicht blofs der Kenntnis in betreff der Eigenschaften des Wolframstahles, sondern auch seiner praktischen Anwendbarkeit auf einer kommerziellen Basis besonders deshalb zu erwarten, weil dieses Material bei den elektrischen Apparaten eine nicht unbedeutende Rolle zu spielen berufen ist. (Techniker; D. Ind.Ztg. 1882. 449.)

Rösten von Goldtellurverbindungen, von Küstel. Das Rösten von Goldtellur oder von Silbertellur, das reich ist an Gold (Petzit), ist eine äufserst subtile Operation. Alle Tellurverbindungen mit Gold zeigen während des Röstens keinen bemerkbaren Goldverlust, bis auf einige, bei denen er sich auf ein beträchtliches, auf 20 p. c. und vielleicht sogar noch mehr, beläuft. Der Verlust ist kein mechanischer, nicht etwa veranlafst durch den Zug des Ofens, sondern hauptsächlich durch Verflüchtigung. Diese geschieht zuweilen bei einer sehr niedrigen Temperatur. Sobald das Erz heifs genug geworden ist und man Rauch aufsteigen sieht, ist es ratsam, eine Probe zu nehmen und sie zu prüfen, und nicht eher die Temperatur zu steigern, als bis das Resultat des Versuches bekannt ist.

Vf. giebt in seinem „Roasting of Gold and Silver Ores“ ein Beispiel in betreff der unregelmäfsigen Lagerung des Goldes in einigen Verbindungen mit Tellur und führt Petzit mit 24,80 p. c. Gold und 40,60 p. c. Silber auf. Wenn man ein kleines Stück dieses Minerales auf einem Stücke Holzkohle oder auf der Messerklinge bis auf 323°, den Schmelzpunkt des Bleies, erhitzt, so wird das bläulich graue Mineral plötzlich gelb, ohne seine Gestalt zu ändern. Unter dem Mikroskop wurde gefunden, dafs diese gelbe Farbe auf unzählige, vollkommene Goldkügelchen zurückzuführen ist, welche die Oberfläche bedecken. Das Gold scheidet sich vom Silber in geschmolzenem Zustande ab, während die beiden anderen Metalle unverändert bleiben. Gold braucht 1200°, um flüssig zu werden, und in diesem Falle schmilzt es noch unter 323°.

Über den Abbrand dieser Telluride sagt Vf.:

Wenn Salz während der Röstung zugegen ist, verflüchtigt sich Tellurchlorid in großer Menge, und es ist möglich, daſs unter dieser Bedingung das Tellur das Gold veranlaſst, sich ebenso zu verflüchtigen. Der Vf. fand durch eigene Erfahrung, da er 4 p. c. Salz in dem Erze des Silbers wegen hatte, daſs der Verlust an Gold sich auf 8 p. c. verlief, ehe noch das Erz eigentlich rotwarm war. Dies war zwei Stunden nach dem Aufgeben. Unter diesen Umständen war die Fortsetzung des Röstens nicht möglich; das Erz wurde deshalb herausgezogen und mit Chlorgas gechlort und wurde ein gutes Resultat erhalten, indessen nicht ohne eine Zeit lang mit Chlorwasser auszulaugen, nachdem der gröſste Teil des Goldes schon zuerst nach der Chloration mit Chlorgas ausgezogen war. Ob der obige Vorgang in solchem Maſse stattgefunden haben würde, wenn kein Salz hinzugefügt worden wäre, kann nicht festgestellt werden. Es ist dann unerläſslich, Kondensationskammern mit den Röstöfen zu verbinden, um die verflüchtigten Metalle zu kondensieren, wenn die Tellurverbindungen verhüttet werden sollen. (Mining and Scientific Press 1882; B.-H.-Z. **41.** 395.)

Kitt für Leitungsröhren. Die Materialien zum dichten Verschlusse der Fugen an Dampf-, Wasser- und Gasleitungsröhren haben einerseits der Hitze, andererseits der Nässe zu widerstehen. Bisher wurden meistens Kitte aus Mennige und Leinöl verwendet; neuerdings findet ein Kitt vielfach Verwendung, der sehr geschmeidig ist und, feuchter oder trockener Wärme ausgesetzt, eine groſse Festigkeit annimmt. Derselbe dichtet die Fugen besser und ist auch dauerhafter als Mennigekitt, und zudem um die Hälfte billiger. Zu seiner Herstellung werden gleiche Teile gebrannter Kalk, Cement, Töpferthon und Lehm gut getrocknet, gemahlen und gesiebt, hierauf tüchtig gemengt und mit Leinölfirnis (1 Tl. auf 6 Tle. Kitt) angeknetet. Bei Wasserleitungsröhren ist es zweckmäſsig, etwas mehr Cement zu verwenden, weil hierdurch die Masse dem Wasser besser widersteht. (Wien. techn. Bl.; Pol. Notizbl. **37.** 284.)

Inhalt: Akerman, A., Rosten des Eisens 773. — Barlow, W. H., Mechanische Eigenschaften des Aluminiums 777. — Fahlberg, C., und Semper, Darst. von eisenfreiem Aluminiumsulfat aus Bauxit 776. — Gal, H., Durchgang alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper 769. — Hager, H., Bestimm. des spez. Gewichtes der Schwefelsäure 776. — Helmholtz, H., Thermodynamik chemischer Vorgänge 778. — Kitt für Leitungsröhren 784. — Klein, D., Gesetz des Isomorphismus 771. — Krajevic, K., Gewichtsbarometrograph 770. — Krajevic, K., und V. Peterson, Elastizität der Luft 769. — Küstel, Rösten von Goldtellurverbindungen 783. — Luginin, V. Th., Apparat zur Bestimmung der spez. Wärme in festen und flüssigen Körpern 770; Beleuchtungsart der Thermometer bei kalorimetr. Untersuchungen an trüben Tagen 771. — Mallet, J. W., Eigenschaften d. reinen Aluminiums 772. — Meschecerskij, J., Salze der Wismutsäure 778. — Müntz, A., u. E. Aubin, Verteilung des Ammoniaks in der Luft 775. — Niemöller, Fr., Thermodynamik chemischer Vorgänge 778. — Nilson, L. F., Metallisches Thorium 772; Bestimmung des Äquivalents des Thoriums 772. — Parmentier, F., Hydrat der Molybdänsäure 774. — Preis, K., und B. Rayman, Bromverbb. des Zinns 773. — Seamon, W. H., Darst. von Verbb. des Kohlenstofftetrachlorids mit Chlorwasserstoff 776. — Sloane, B. E., Löslichkeit von Jod in Arsentrichlorid 776; Arsenpentajodid 776. — Sreznewskij, B., Beziehungen zwischen der Verdunstungsgeschwindigkeit, der Natur und der Gröſse der Verdunstungsfläche 769. — Stepanoff, A., Differentialgalvanoskop 771. — Tommasi, D., Hydrate des Eisenoxydes 771. — Traube, M., Oxydat. des Kohlenoxydes durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff 776. — Weber, A., Chlorcalcium 776. — Wiesner, Uranylkaliumchromate 777. — Wolframstahl 783. — Zaioncewskij, V., Kritischer Zustand der Körper 769; Nitroäthan 756; Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe 756.

ANZEIGEN.

Briefmarken zu Sammlungen verkauft, kauft, tauscht G. Zechmeyer in Nürnberg, Kontinentalmarken, ca. 150 Sorten, per Mille 50 Pfg.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 50. **Chemisches Central-Blatt.** 13. Dezember 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

E. Wagner, Über die *Popoff'sche Regel der Oxydation der Ketone.* Vf. negiert die bekannte, von A. N. Popoff aufgestellte und von Völker bestätigte Regel der Oxydation der Ketone, indem er anführt, daſs sich bei der Oxydation des Äthylpropylketons keine Propionsäure, wie sie von den beiden Chemikern gefunden wurde, bildet, sondern Butter- und Essigsäure. Ebenso liefere Äthylisobutylketon Isovalerian- und Essigsäure. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 113. März. [4.* Febr.])

K. Preis und **B. Rayman**, *Reaktionen und Synthesen mit Jod.* Bei der Einwirkung eines Jodalkyls bei Gegenwart von etwas Jod auf aromatische Kohlenwasserstoffe spielt sich eine Reaktion ab, die durch folgende Gleichung ihren Ausdruck findet:

$$C_6H_6 + J + 2JCH_3 = C_6H_5.CH_3 + CH_4 + 3J.$$

Jodmethyl ist hierzu nicht gut zu verwenden; es leidet sehr und die Ausbeute ist gering. Da sich das Jod zunächst auf den aromatischen Kohlenwasserstoff wirft, der dabei auftretende HJ aber das Jodalkyl zerstört, handelte es sich den Vffn. um Entfernung des HJ. Bromalkyle gehen mit HJ in Jodalkyle über und geben unschädlichen BrH. Die in dieser Richtung vorgenommenen zahlreichen Versuche sprechen nicht zu gunsten dieses Vorgehens: der Druck war stets ein ungeheurer und die Ausbeute stieg nicht. Vff. setzten daher jetzt Alkohol oder Äther zu, an denen HJ seinen schädigenden Einfluſs ausübt; die entstehenden Jodalkyle können gut verwertet werden. Jodäthyl wirkt besser als Jodmethyl; es entstehen methylierte Benzole. Vff. meinten, die Zersetzung des Alkyljodides mittels Jod in Jodmethyle müsse am bequemsten durchführbar sein, wenn Isobutyljodid, ${}^{CH_3}_{CH_3}\!>CH.CH_2J$, genommen wird, der CH_3 zufolge seiner Konstitution am ehesten JCH_3 geben sollte. Das Resultat war nicht befriedigend. Isobutyljodid hat sich als verhältnismäſsig konstant erwiesen, und es entstanden zahlreiche butylierte Benzole, kompliziert überdies durch die Reaktionen von Jod mit dem den aromatischen Kohlenwasserstoffen von langen Seitenketten. Vff. nehmen daher Jodäthyl und bekommen:

$$C_6H_6 + JC_2H_5 + J \quad . \; . \; . \quad C_6H_5.CH_3, C_6H_4<^{CH_3\ (3)\ (4)}_{CH_3\ (1)\ (1)};$$

$$C_6H_3(CH_3)_3 \begin{pmatrix} 1.3.4. \\ 1.3.5. \end{pmatrix}$$

$C_6H_5.CH_3 + JC_2H_5 + J$ . . . desgl. und überdies $C_6H_6(CH_3)_4$

$C_6H_4(CH_3)_2$ (1 : 3) $+ JC_2H_5 + J$ . . . desgl. und viel $C_6H_2(CH_3)_4$ und $C_6H(CH_3)_5$.

Je gröfser das Molekül des aromatischen Kohlenwasserstoffes, desto ergiebiger ist die Reaktion. Dieses Resultat stimmt mit jenem von JACOBSEN bei der FRIEDEL-CRAFFT'schen Reaktion überein. (Listy chem. **6.** 107. Juni [27.* Mai.] Prag, Böhm. Technik.)

J. Mendelejeff, Über *Bakunaphta.* Vf. berichtet, dafs die Untersuchung der Vorläufe verschiedener Sorten (von verschiedenen Orten, Schichten und Zeiten stammend) Bakunaphta die Identität der darin enthaltenen leichten Produkte ergab. Untersucht wurden: 1. weifse Brunnennaphta von Surachan (1880), 2. grüne Brunnennaphta von Balachan (destilliert 1863), 3. Naphta aus dem Bohrloche Kokoreff (1880), 4. Beukendorf (1881), 5. aus dem Etablissement NOBEL (1880) und 6. von Beibat (TAGIEFF, SARKISOFF und Co.). Nach vier- bis fünfmaliger Fraktionierung zeigte bei ihnen allen die Fraktion von 100—105° das spez. Gewicht 0,751—0,756 (bei 15°), während es bei der amerikanischen Naphta 0,703—0,710 beträgt. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 54. Febr. [7.* Januar.] St. Petersburg.)

R. T. Plimpton, Über *einige Halogenverbindungen des Acetylens.* Vf. hat verschiedene Bromide, Jodide, Chlorjodide, Chlorbromide und Bromjodide des Acetylens dargestellt und analysiert und davon die spez. Gewichte und Siedepunkte bestimmt, welche er tabellarisch zusammenstellt. (Journ. Chem. Soc. **41.** 391—97. Nov.)

J. W. James, Über *Derivate des Äthylenchlorbromids.* Wenn man Äthylenchlorbromid durch Einleiten von Äthylen in eine Lösung von Bromchlorid (ClBr) darstellt, so ist es, um ein reines Produkt und eine gute Ausbeute zu erhalten, nötig, bei 0° zu arbeiten, weil sonst eine Substanz erhalten wird, die um 3—4° höher siedet als das reine C_2H_4ClBr, welches zur vorteilhaften Darstellung von *Äthylenchlorthiocyanat* unentbehrlich ist. Bringt man eine Lösung von neutralem Natriumsulfit und Äthylenchlorthiocyanat in das direkte Sonnenlicht, so entsteht das Natriumsalz einer neuen Säure, der *Äthylenthiocyansulfonsäure,* $C_2H_4\left\}\begin{matrix}SO_3H\\SCN\end{matrix}\right.$. Wird Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloräthylsulfonchlorid geleitet, so entsteht kein Amid; mit Äthylsulfonchlorid dagegen wird das entsprechende Amid leicht erhalten. Durch Einwirkung von neutralem Natriumsulfit in wässeriger Lösung auf Äthylendibromid oder Chlorbromid entsteht *Natriumisäthionat* unter Entwickelung von schwefliger Säure. (Chem. N. **46.** 220. 10. [2.] Nov. London, Chem. Soc.)

L. Henry, Über den *α-Monochlorallylalkohol,* $CH_2{=}CCl{-}CH_2(OH)$, *und seine Derivate.* Der Vf. hat vor kurzem (**81.** 309) gezeigt, dafs der α-Monobromallylalkohol, $CH_2{=}CBr{-}CH_2(OH)$, welcher zur Darstellung des Propargylalkohols, $CH{\equiv}C{-}CH_2(OH)$, diente, direkt aus seinem Bromid, $CH_2{=}CBr{-}CH_2Br$, durch blofse Einwirkung von Wasser, noch besser unter Mitwirkung von Kaliumdicarbonat erhalten werden kann. Der α-Monochlorallylalkohol bildet sich unter diesen Bedingungen noch leichter. Zu diesem Zwecke erhitzt man am Rückflufskühler Epidichlorhydrin, $CH_2{=}CCl{-}CH_2Cl$ (Siedep. 95°) mit einer verdünnten Kalilösung. Nach einigen Stunden ist das Chlorid fast vollständig verschwunden und in Alkohol übergegangen, welcher in der Flüssigkeit gelöst ist. Bei der Destillation geht der Monochlorallylalkohol hauptsächlich mit den ersten Destillaten über. Das Resultat ist noch günstiger, wenn man statt Kali Kaliumcarbonat anwendet. Der erhaltene Alkohol ist eine farblose, vollkommen klare, etwas weniger leicht bewegliche Flüssigkeit als der Allylalkohol selbst; von schwachem Geruche und dem spez. Gewichte 1,164 bei 19°; er siedet unverändert bei 136° und 763 mm. Er läfst sich unter den gewöhnlichen Bedingungen gut aufbewahren, löst sich ziemlich gut in Wasser, doch weniger leicht als der Allylalkohol. Sein Essigäther, $CH_2{=}CCl{-}CH_2(C_2H_3O_2)$, durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten, siedet bei 145° und ist eine Flüssigkeit von erfrischendem Geruche. Sein Bromwasserstoffäther, $CH_2{=}CCl{-}CH_2Br$, durch Einwirkung von Phosphortribromid erhalten, siedet bei 121°. Vf. betrachtet denselben für jetzt als physikalisch identisch mit dem Monobromallylchlorid, $CH_2{=}CBr{-}CH_2Cl$, welches durch Einwirkung von PCl_3 auf α-Monobromallylalkohol, $CH_2{=}CBr{-}CH_2(OH)$, entsteht, das entsprechende Sulfocyanat, durch Einwirkung von Sulfocyankalium auf das α-Chlorid, $CH_2{=}CCl{-}CH_2Cl$, erhalten, siedet bei 180—181°. Es ist in frisch bereitetem Zustande farblos und erinnert durchaus an Senföl; allein nach einiger Zeit verändert es sich unter starker Bräunung. Das Monochlorthiocinnamin, in welches es sich unter dem Einflusse von Ammoniak verwandelt, schmilzt bei 90—91°. Mit dem Nitrososulfurylgemenge bildet der α-Monochlorallylalkohol leicht den Äther $CH_2{=}CCl{-}CH_2(NO_3)$, welcher eine farblose, auf Wasser schwimmende, stechend riechende Flüssigkeit ist.

Der α-Monochlorallylalkohol geht mit ungesättigten Verbindungen leicht Additionsprodukte ein. Man weifs, dafs unter dem Einflusse von Schwefelsäure das System $-CCl{=}CH_2$ sich in das Acetonsystem $-CO{-}CH_3$ umwandelt. Hiernach müfste der α-Monochlorallylalkohol unter der genannten Bedingung Pyruvylalkohol, $CH_3{-}CO{-}CH_2(OH)$, geben. Dies ist in der That der Fall: der Alkohol löst sich leicht in H_2SO_4 unter be-

trächtlicher Erhitzung und Salzsäureentwickelung. Bei der Destillation mit viel Wasser erhält man eine Flüssigkeit, welche die so charakteristischen reduzierenden Eigenschaften der wässerigen Lösungen des Pyruvylalkohols besitzt. Der α-Monochlorallylalkohol verbindet sich ferner lebhaft mit unterchloriger Säure (OH)Cl. In Übereinstimmung mit dem, was der Vf. für das entsprechende Chlorid, $CH_2{=}CCl{-}CH_2Cl$, gefunden hat, hofft er durch diese Reaktion zugleich mit dem Additionsprodukte $CH_2Cl{-}CCl_2{-}CH_2OH$ das *Mesoxalmonochlorhydrin*, $CH_2Cl{-}CO{-}CH_2(OH)$, zu erhalten.

Der β-Monochlorallylalkohol, $CHCl{=}CH{-}CH_2(OH)$, ist von VAN ROMBURGH (**81.** 422) dargestellt worden, derselbe siedet bei 153°. Seinen Essigäther erhielt MARTINOFF 1875 durch Einwirkung von β-Monochlorallylchlorid, $CHCl{-}CH{-}CH_2Cl$, auf Kaliumacetat. Der Vf. stellte ihn direkt durch Einwirkung von C_2H_3OCl auf Alkohol dar und bestimmte den Siedepunkt auf 157—158°. Wegen seiner außerordentlichen Kaustizität ist der β-Monochlorallylalkohol eines der unangenehmsten Produkte. Er erzeugt auf der Haut bei der geringsten Berührung schmerzhafte Entzündungen, während der α-Alkohol diese Eigenschaften durchaus nicht besitzt. Der Vf. hat übrigens schon früher mitgeteilt, daſs der α-Monobromallylalkohol, $CH_2{=}CBr{=}CH_2(OH)$, von dem er groſse Mengen bei seiner Untersuchung über den Propargylalkohol darstellen muſste, ebenfalls nicht offensiv ist. Es ist durchaus unerklärlich, wie durch die bloſse Umstellung eines Chloratoms in dem Molekül C_3H_5ClO eine so völlig verschiedene physiologische Wirkung hervorgebracht werden kann. (C. r. **95.** 849—51. [6.*] Nov.)

J. Bredt, *Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten.* II. Mitteil. (Ber. Chem. Ges. **15.** 2318—25. 23. Okt. [29. Sept.] Krefeld.)

Wasowisz, D., Über *Crotakonsäure.* Vf. erhielt aus Monochlorcrotonsäure eine Säure $C_3H_4(CO_2H)_2$, die von allen bekannten Säuren dieser Formel verschieden ist. Ihr Schmelzp. liegt bei 120,5°. Sie kann wohl krystallisiert werden. (Wird fortgesetzt.) (Anzeiger der böhm. Naturf.-Vers. 61. Mai.)

A. Herzfeld, Über *isomere Glykonsäuren.* Vergleichung der Glykonsäuren unter sich und mit der Dextronsäure; Dextronsäure. Maltonsäure. Glykonsäure durch Einwirkung von Brom und Silberoxyd auf Glykose. Absorption von Dextrin, Maltose und Glykose nach dem GRIESHAMMER'schen Verfahren. Zuckersäure aus Maltose. Zuckersäure durch Einwirkung von Brom auf Glykose. Basizität der Glykonsäure. — Nachdem der Vf. unter diesen verschiedenen Rubriken über seine Untersuchungen eingehend berichtet, faſst er die Resultate derselben in folgende Sätze zusammen:

1. Die Maltose, eine dem Milchzucker ähnliche Zuckerart, ist als ein Kondensationsprodukt aufzufassen, welchem die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu grunde liegt. Sie geht keine Doppelsalze ein, bildet mit den Metallen der alkalischen Erden einbasische Salze, mit Natrium ein Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{21}O_{11}Na$, und eine Acetylverbindung, in welcher acht Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen ersetzt sind. Eine mit FEHLING'scher Lösung behandelte Maltoselösung erlangt durch Behandlung mit Mineralsäuren ungefähr den dritten Teil ihres Reduktionsvermögens wieder.

2. Maltose giebt bei der Oxydation mit Brom und Zersetzung des Bromproduktes mit Metalloxyden Glykonsäure, nicht Lactonsäure. Geht die Einwirkung des Broms weiter, so bildet sich zunächst Zuckersäure.

3. Dextronsäure, Maltonsäure und Glykonsäure sind identisch.

4. Es ist gleichgültig, ob man zur Darstellung der Glykonsäure Brom oder Chlor anwendet, und ferner gleichgültig, ob man sich zur Zersetzung der Halogenverbindung des Silberoxydes oder eines anderen Metalloxydes oder kohlensaurer Salze bedient; stets erhält man dieselbe Glykonsäure.

5. Neben Glykonsäure tritt bei der Oxydation mit Brom immer Zuckersäure auf, welche man in gröſserer Menge erhält, wenn man das GRIESHAMMER'sche Darstellungsverfahren (Zersetzung durch kohlensaures Zink) anwendet.

6. Die Glykonsäure reduziert FEHLING'sche Lösung nicht, ist einbasisch und wahrscheinlich nach der Formel:

$$CH_2OH{-}CHOH{-}CHOH{-}CHOH{-}CHOH{-}COOH$$

zusammengesetzt.

Zum Schluſs erfüllt Vf. die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. LÜDECKE für die freundliche Unterstützung, welche er ihm durch Ausführung der krystallographischen Untersuchungen bei dieser Arbeit erwiesen hat, seinen besten Dank auszusprechen. (Berichte d. landw. Instit. der Univ. Halle 1882. 31.)

D. Tommasi, *Zersetzung von Kupferacetat bei Gegenwart von Wasser.* Als Vf. vor einigen Jahren den Dissociationskoëffizienten metallischer Acetate und dessen Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen wollte, machte er dabei eine Beobachtung, die er, weil sie vielleicht zu weiteren Untersuchungen Anlaſs geben kann, jetzt veröffentlicht. Wenn man in einem geschlossenen Glasgefäſse eine sehr verdünnte Lösung von Kupfer-

acetat (1 p. c., 0,5 p. c. und noch weniger) im Wasserbade erhitzt, so findet man unter den Zersetzungsprodukten Acetylen. Mit konzentrierteren Lösungen bildet sich dieser Kohlenwasserstoff nicht. Dagegen konnte beobachtet werden, daſs, je verdünnter die Lösungen waren, desto tiefergehend die Zersetzung ist. (Bull. Par. 38. 257. Nov.)

N. Menschutkin, Über den *Einfluſs der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Esterbildung. · Ätherifizierung der Alkohole und Säuren von doppelter Funktion.* In der vorliegenden Arbeit bespricht der Vf. die Ätherifizierung von Körpern, die zugleich Alkohole und Säuren sind oder Alkohole und Aldehyde etc.

I. *Ätherifizierung von Alkoholsäuren.* Es erscheint von Wichtigkeit, sich zunächst über die Reaktionen zu orientieren, die bei der Wechselwirkung von Oxysäuren mit Alkoholen und Säuren Platz haben. Die Einwirkung von Alkoholen auf Oxysäuren wurde zuerst von Würtz und Friedel untersucht (Äthylalkohol und Milchsäure). Des Vf's. Untersuchungen zeigten, daſs die Bildung des Esters dabei denselben Regeln folgt, wie bei einfachen Säuren. Die alkoholischen Merkmale der Alkoholsäuren treten durch des Vf's. Untersuchungen scharf hervor. Die Einwirkung freier Säuren auf Oxysäuren ist nach Vf's. Meinung noch nicht untersucht worden, sie findet aber statt und es können die Oxysäuren durch unmittelbare Einwirkung von Säuren Estersäuren liefern. Eine dritte Gruppe von Estern wären die durch innere Ätherifikation entstandenen. Die Untersuchung derselben geschah in der Weise, daſs die Oxysäuren in Röhrchen auf 155° während einer bestimmten Zeit erwärmt wurden und der bleibende Säurerest durch Titration ermittelt wurde. Die Ätherifikation der Oxysäuren erscheint, wie aus alledem ersichtlich, komplizierter, als jene anderer Säuren. Die Kompliziertheit ist bedingt durch diese innere Ätherifikation. Bei der gegenseitigen Einwirkung von Isobutylalkohol und Milchsäure findet z. B. statt: die Reaktion der Bildung von isobutylmilchsaurem Äther und seiner Wiederzersetzung durch das sich dabei bildende Wasser:

$$C_3H_6O_3 + C_4H_9(HO) = C_3H_5(C_4H_9)O_3 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad I, II.$$

Überdies die Bildung und Wiederzersetzung des Lactides:

$$C_3H_6O_3 = C_3H_4O_2 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad III, IV.$$

(Der Einfachheit wegen ist die halbe Lactidformel gebraucht.)

Möglicherweise auch die Reaktion:

$$C_3H_4O_2 + C_4H_{10}O_3 = C_3H_5(C_4H_5)O_3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad V,$$

im ganzen also fünf verschiedene Reaktionen.

Ähnlich ist es bei den Oxysäuren mit Säuren; z. B. Milchsäure mit Essigsäure:

$$C_3H_6O_3 + C_2H_4O_2 = C_3H_5(C_2H_3O)O_3 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad I, II,$$
$$C_3H_6O_3 = C_3H_4O_2 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad III, IV,$$

und

$$C_3H_4O_2 + C_2H_4O_2 = C_3H_5(C_2H_3O)O_3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad V.$$

Möglicherweise ist die Ätherifikation der Oxysäuren noch komplizierter, als hier angenommen; auſser der Lactidbildung kann ja auch innere Ätherifikation durch Bildung von Pelouze's Milchsäureanhydrid erfolgen etc. Die Praxis hat freilich keine Methoden ermittelt zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Reaktionsanteile. Des Vf's. Untersuchung umfaſst die Glykolsäure als primären Alkohol und primäre Säure; die Milchsäure als sekundären Alkohol und sekundäre Säure; endlich die Dimethoxalsäure als tertiären Alkohol und tertiäre Säure.

Glykolsäure. Statt krystallisierter Glykolsäure wurde eine Mischung von Glykolid mit Wasser in molekularen Verhältnissen genommen und hinreichend lange erhitzt. Es entfiel damit freilich die Möglichkeit der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit:

Isobutyl-Glykolsäure-System.

Stdn.			Grenze
168	1 Tl. Glykolid : 1,03 Tle. H_2O : 1,0 Tle. Alkohol		67,89
192	1 „ : 1,0 „ : 1,0 „		67,53
216	1 „ : 1,03 „ : 1,02 „		67,61.

Im Mittel wurden 67,67 p. c. Glykolsäure neutralisiert; der gröſsere Teil bildete Isobutylester, der kleinere Teil geht immer Ätherifikation ein.

Essigsäure-Glykolsäure-System.

Bemerkt sei, daſs, wenn der Versuch auch die Menge neutralisierter Säure erkennen läſst, doch unbekannt bleibt, in welchem Verhältnisse die beiden Säuren daran partizipieren. Bei der Berechnung ist alle neutralisierte Säure als Essigsäure angenommen:

Stdn.		Grenze
168	1 Tl. Glykolid : 1 Tl. H_2O : 1 Tl. Essigsäure	49,49
216	1 „ : 0,98 „ : 1 „	48,95.

Innere Ätherifikation der Glykolsäure.

Stdn.		Grenze
168	1 Tl. Glykolid : 1,00 Tl. H_2O	33,03
192	1 „ : 0,97 „	33,34
192	1 „ : 1,02 „	30,83
168	1 „ : 3,96 „	11,53.

Vermehrung des Wassers hat Erniedrigung der Menge des sich bildenden (resp. hier unzersetzt bleibenden) Glykolids zur Folge, wie bei den gewöhnlicheren Estern.

Milchsäure. Reindarstellung dieser Säure gelingt nicht infolge der Bildung des Anhydrids und Lactids schon in wässerigen Lösungen. Für die Versuche wurde daher Lactid genommen.

Isobutyl-Milchsäure-System.

Stdn.		Grenze
120	1 Tl. Lactid : 1,01 H_2O : 0,97 Tle. Alkohol	66,94
120	1 „ : 1,07 „ : 0,99 „	67,19
168	1 „ : 1,13 „ : 1,00 „	67,02
168	1 „ : 0,94 „ : 0,98 „	69,49
168	1 „ : 1,05 „ : 1,05 „	68,93
216	1 „ : 1,03 „ : 0,99 „	67,36
216	1 „ : 0,94 „ : 0,99 „	70,33
216	1 „ : 0,99 „ : 1,01 „	67,83.

Die erreichte Grenze ist das Resultat zweier Reaktionen: Bildung des isobutylmilchsauren Äthers und des Lactids.

Essigsäure-Milchsäure-System.

Stdn.		Grenze
168	1 Tl. Lactid : 1,04 Tle. H_2O : 1,09 Tle. Essigs.	57,96
216	1 „ : 1,08 „ : 0,96 „	55,00.

Daran partizipiert die Bildung von Acetylmilchsäure und von Lactid. Die neutralisierte Säure ist als Essigsäure berechnet. Die Grenze dieses Systemes, um 7 p. c. höher als jene des entsprechenden Systemes der Glykolsäure, ist wahrscheinlich auf Rechnung der Kompliziertheit der Versuchsumstände zu setzen.

Innere Ätherifikation der Milchsäure.

Stdn.		Grenze
120	1 Tl. Lactid : 1,03 Tle. H_2O	32,12
216	1 „ : 0,99 „	32,10
216	1 „ : 0,99 „	32,26
126—216	1 „ : 0,66 „	42,69
	1 „ : 0,90 „	33,59
	1 „ : 0,99 „	32,26
	1 „ : 0,99 „	32,10
	1 „ : 1,03 „	32,12
	1 „ : 1,54 „	21,26
	1 „ : 1,56 „	20,14
	1 „ : 1,73 „	19,44
	1 „ : 1,78 „	17,20
	1 „ : 1,92 „	15,50.

Die Menge der neutralisierten Säure ist fast proportional dem Wasserüberschusse.
Dimethoxalsäure.

Isobutyl-Dimethoxalsäure-System.
Faktor = 0,5843.

1 Stde.	120 Stdn.	240 Stdn.
38,81 (0,5837)	65,41 (0,5853)	64,16 (0,5837)
41,18 (0,5888)	312 Stdn.	360 Stdn.
41,68 (0,5892)	63,95 (0,5821)	64,92 (0,5837).

Die Ziffern in Klammern bedeuten Faktoren. Anfangsgeschwindigkeit = 40,56, Grenze = 64,61.

Essigsäure-Dimethoxalsäure-System.
Faktor = 0,6341.

1 Stde.	240 Stdn.	312 Stdn.
2,49 (0,6380)	9,58 (0,5983)	12,06 (0,6325).

Ob die Grenze erreicht wurde, ist unbekannt. Jedenfalls ist sie niedrig, besonders wenn man bedenkt, daſs sie auch die innere Ätherifizierung der Dimethoxalsäure umfaſst.

Innere Ätherifikation der Dimethoxalsäure.

1 Stde.	168 Stdn.	240 Stdn.
2,61	11,29	10,38.

Interessant ist, daſs die Grenzen der Isobutylsysteme einbasischer gesättigter Säuren fast gleich sind mit jenen derselben Systeme der Alkoholsäuren:

Isobutyl-Essigsäure-System	67,38
Isobutyl-Glykolsäure-System	67,67
Isobutyl-Propionsäure-System	68,70
Isobutyl-Milchsäure-System	68,01.

Die Substitution eines H-Atomes der Essigsäure oder Propionsäure durch den Wasserrest übt also keinen merklichen Einfluſs auf die Funktion der Säure. Es könnte freilich eingewendet werden, daſs die gefundenen Grenzen die Summe der alkoholischen und der inneren Ätherifizierung ausdrücken und daher der Vergleich mit einbasischen gesättigten Säuren nicht ganz richtig sei. Aber auch die innere Ätherifizierung ist bedingt durch die sauren Eigenschaften der Alkoholsäuren, und es muſs daher bei Bestimmung ihrer Säurefunktion die gesamte Menge neutralisierter Alkoholsäure in betracht gezogen werden. Auffallend ist der Umstand, daſs die Ätherifikationsgrenze bei der Glykolsäure = 32,40 p. c., und bei Milchsäure = 32,16 p. c., also nahe die Hälfte dessen ist, was beim Isobutylsystem erhalten wurde, gleichsam darauf hinweisend, daſs jedes Molekül der Alkoholsäure aus einem Halbmolekül Alkohol und einem Halbmolekül Säure besteht.

Es lassen sich aus den oberen Daten weiter folgende Folgerungen ziehen:

1. Die Isomerie der Alkoholsäuren nach der Lage des alkoholischen OH oder der Carboxylgruppe beeinfluſst die Fähigkeit der Alkoholsäuren, Äther zu bilden.

2. Dieser Einfluſs macht sich in derselben Richtung geltend, wie bei Alkoholen und bei Säuren überhaupt.

Die Hoffnung, es werde sich mittels der Ätherifikationsdaten der Alkoholsäuren auch deren Isomerie feststellen lassen, ähnlich wie bei Alkoholen und bei Säuren, bestätigte sich nicht ganz. Es läſst sich zwar die tertiäre Dimethoxalsäure unschwer nach den Daten von der primären Glykol- oder der sekundären Milchsäure unterscheiden, nicht aber die beiden letzteren untereinander. Die Ätherifikationsversuche mit anderen Alkoholsäuren (Glycerinsäure, Weinsäure, Citronensäure) lieferten bei dem Umstande, als sich die Säuren bei fortgesetztem Erhitzen zersetzen, keinerlei bestimmte Resultate. Anders zeigte sich's bei der Chinasäure, $C_6H_7(HO)_4.CO_2H$; ihre Ätherifikation läſst sie als Alkoholsäure und nicht als Phenolsäure erscheinen:

Isobutyl-Chinasäure-System (1 Mol. : 1 Mol.)
Faktor = 0,7218.

1 Stde.	240 Stdn.	336 Stdn.
71,41 (0,7198)	75,40 (0,7070)	76,08 (0,7396)
71,57 (0,7209)		
72,98 (0,6951)		
72,95 (0,7095)		

Essigsäure-Chinasäure-System (2 Mol. : 1 Mol.)
Faktor = 0,6153.

1 Stde.	312 Stdn.
15,52 (0,6000)	61,14 (0,6189).

Innere Ätherifikation der Chinasäure.

168 Stdn.	240 Stdn.
61,21	55,19.

II. *Ätherifikation der Phenolsäuren.*

Diese ist charakterisiert durch den gänzlichen Mangel innerer Ätherifikation; die alkoholische und sauere Ätherifikation gestaltet sich dadurch einfacher als bei Alkoholsäuren, z. B.:

$$C_6H_4(OH)(CO_2H) + C_4H_9(HO) = C_6H_4(HO)(CO.C_4H_9O) + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad I, II,$$

oder:

$$C_6H_4(HO)(CO_2H) + C_2H_4O_2 = C_6H_4(C_2H_3O_2)(CO_2H) + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad I, II.$$

Salicylsäure.

Isobutyl-Salicylsäure-System.
Faktor = 0,6509.

1 Stde.
5,03 (0,6553)
1,75 (0,6446).

Grenze unbestimmt wegen Zersetzbarkeit der Säure.

Methylsalicylsäure, $C_6H_4(CH_3O)(CO_2H)$. Auch sie zeigte Zersetzung.

Isobutyl-Methylsalicylsäure-System.
Faktor = 0,6725.

1 Stde.
3,37 (0,6784)
3,98 (0,6892).

Paraoxybenzoësäure ließ sich nicht titrieren.

Anissäure, $C_6H_4(CH_3O)CO_2H$.

Isobutyl-Anissäure-System.
Faktor = 0,6725.

1 Stde.	240 Stdn.	360 Stdn.
5,31 (0,6727)	70,36 (0,6661)	71,44 (0,6713).

Metaoxybenzoësäure.

Innere Ätherifikation.

Stunden	genommen	gefunden
144	0,2280 g	0,2293 g
192	0,2355 „	0,2362 „
240	0,2950 „	0,2958 „.

Isobutyl-Metaoxybenzoësäure-System.

Faktor = 0,6509,

1 Stde.	288 Stdn.	336 Stdn.
4,35 (0,6483)	71,58 (0,6512)	70,15 (0,6566)
4,82 (0,6480).		

Essigsäure-Metaoxybenzoësäure-System.

Faktor = 0,3030.

144 Stdn.	192 Stdn.	240 Stdn.
6,98 (0,3051)	7,14 (0,2991)	7,00 (0,2967).

Aus allen diesen Versuchen ergeben sich in der Kürze folgende Folgerungen. Das Verhältnis zwischen Struktur der Phenolsäuren und ihrer Ätherifikation ist das gleiche, wie bei Phenolen und aromatischen Säuren. Wie bei allen Säuren sind die Ätherifikationsgrenzen der Isobutylsysteme der Phenolsäuren hoch, dabei die Anfangsgeschwindigkeit sehr gering, entsprechend dem tertiären Charakter der untersuchten Phenolsäuren. Die saure Ätherifikation des Essigsäure-Metaoxybenzoësäure-Systemes giebt eine niedrige Grenze, ähnlich wie bei den Essigsäure-Systemen der Phenole. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 62—79. Febr. St. Petersburg.)

N. Menschutkin, *Versuch der Bestimmung des chemischen Wertes der Säurekomponenten.*

I. *Primäre einbasische Säuren.*

Setzt man behufs Vergleichung der Ätherifikationsdata die Anfangsgeschwindigkeit wie auch die Grenze der Ätherifikation der Ameisensäure = 100, so erhält man für das Isobutylsystem:

Reihe		Verbindungskoëffizienten Geschwindigk.	Grenze
$C_nH_{2n}O_2$	Ameisensäure	100	100
„	Essigsäure	71,9	104,8
„	Propionsäure . . .	66,7	106,9
„	Normale Buttersäure . .	53,9	108,2
„	„ Capronsäure . .	53,6	108,7
„	„ Caprylsäure . .	50,0	110,3
$C_nH_{2n-2}O_2$	Hydrosorbinsäure . . .	69,7	110,4
$C_nH_{2n-8}O_2$	Phenylessigsäure . . .	79,1	115
„	Phenylpropionsäure . .	65,2	112,1.

Ähnliche Ziffern geben die Äthylsysteme, woraus sich folgern läfst, dafs die Alkoholnatur auf die Koëffizientengröfse nur geringen Einflufs ausübt. Es können daher diese letzteren als von bei weitem allgemeinerer Bedeutung angesehen werden, als nur für das jeweilige System. Bei dem Mangel an Ätherifikationsdaten für das Methyl-Ameisensäure-System vergleicht Vf. die Daten des Äthyl-Essigsäure-Systemes mit jenen des Isobutyl-Essigsäure-Systemes und berechnet dann die Daten des Äthylsystemes der Butter- und Capronsäure.

	Verbindungskoëffizienten Geschwindigk.	Grenze
Essigsäure	71,9	104,8
Buttersäure	55,1	108,5
Capronsäure	53,0	109,9.

Man bekommt so, von den Äthylsystemen ausgehend, für die Säuren Verbindungskoëffizienten, die identisch sind mit den im Isobutylsystem erhaltenen. Die Verbindungskoëffizienten der primären einbasischen Säuren sind für diese charakteristisch; sie repräsentieren bei der Geschwindigkeit die höchsten Werte (im Vergleich mit sekundären und tertiären einbasischen Säuren), in der Reihe der gesättigten primären Säuren nicht unter 50. Noch gröfser sind die Geschwindigkeiten in den Reihen der ungesättigten Säuren bei gleicher Anzahl C-Atome im Molekül. Die Grenzen sind bei allen isomeren Formen der Säuren hoch, eignen sich daher nicht zu deren Unterscheidung. Aus der Tabelle der Verbindungskoëffizienten der Säuren ergeben sich für die Reaktionswerte der Variablen (Differenzen in der Zusammensetzung) folgende Zahlen:

C_2H_5	. . . .	—33,3	+ 6,9
C_3H_7	. . . .	—46,1	+ 8,2
C_5H_{11}	. . . .	—46,4	+ 8,7
C_7H_{15}	. . . .	—50,0	+10,3
C_5H_9	. . . .	—30,3	+10,1
C_7H_7	. . . .	—20,9	+15,0
C_8H_9	. . . .	—34,8	+12,1.

Wie hieraus ersichtlich, drückt die Substitution des H in der Ameisensäure durch verschiedene Kohlenwasserstoffreste die Geschwindigkeit herab und erhöht die Grenze. Die Differenzen wachsen in dem Maße, in welchem sich die Reste von der gesättigten Reihe entfernen, in welchem sich in ihnen die Anzahl der C-Atome anhäuft, die der H-Atome abnimmt. Der H der Säuren erniedrigt ferner die Grenze, schwächt den sauren Charakter ab; umgekehrt wirkt die Substitution des H durch Kohlenwasserstoffreste.

II. *Sekundäre einbasische Säuren.*

Reihe		Verbindungskoëffizienten Geschwindigk.	Grenze
$C_nH_{2n}O_2$	Dimethylessigsäure . .	43,4	108,2
„	Methyläthylessigsäure . .	30,3	114,8
$C_nH_{2n-2}O_2$	Crotonsäure	19,6	112,3
$C_nH_{2n-10}O_2$	Zimmtsäure	18,7	116,3.

Die Grenze ist gleich jener der primären Säuren, die Geschwindigkeit aber viel kleiner.

Sekundäre Radikale		Reaktionswerte Geschwindigk.	Grenze
C_4H_7	. . . .	—53	+ 8,2
C_5H_9	. . . .	—64,4	+14,8
C_8H_5	. . . .	—80,4	+12,3
C_8H_7	. . . .	—81,3	+16,3.

Der Einfluß der Isomerie macht sich bei der Geschwindigkeit geltend. Der ungesättigte Zustand der Radikale erniedrigt überdies die Geschwindigkeit, erhöht die Grenze.

III. *Tertiäre einbasische Säuren.*

Reihe		Verbindungskoëffizienten Geschwindigk.	Grenze
$C_nH_{2n}O_2$	Trimethylessigsäure . .	11,8	113,1
„	Dimethyläthylessigsäure . .	4,8	115,4
$C_nH_{2n-2}O_2$	Äthylcrotonsäure . . .	4,8	107,8
$C_nH_{2n-4}O_2$	Sorbinsäure	12,9	116,3
$C_nH_{2n-8}O_2$	Benzoësäure	13,9	112,9
„	Nitrobenzoësäure . . .	40,1	114,3
„	Paratoluylsäure . . .	10,7	119,1
„	Cuminsäure	10,1	118,1.

Die tertiären Säuren haben die kleinste Geschwindigkeit und höchste Grenze unter allen Säuren. Die metallische Substitution des H durch die Nitrogruppe macht sich bei der Nitrobenzoësäure in auffallender Weise geltend.

Tertiäre Radikale		Reaktionswerte Geschwindigk.	Grenze
C_4H_9	. . . .	—86,5	+13,1
C_5H_{11}	. . . .	—94,4	+15,4
C_5H_9	. . . .	—95,2	+ 7,8
C_5H_7	. . . .	—87,1	+16,3
C_6H_5	. . . .	—86,1	+12,9
$C_6H_4NO_2$	. . . .	—59,9	+14,3
C_7H_7	. . . .	—89,3	+19,1
C_9H_{11}	. . . .	—89,9	+18,1.

Die tertiären Radikale zeigen die größte Erniedrigung der Geschwindigkeit, die größte Erhöhung der Grenze. Es gilt dies in gleicher Weise von den gesättigten wie von den ungesättigten Radikalen.

Weitere Betrachtungen der obigen Resultate führen den Vf. zu folgenden Schlüssen:

1. Die Substitution der H-Valenz des C in der Carboxylgruppe der Ameisensäure durch eine C-Valenz bei der Bildung einer C-Atomenkette hat eine Erniedrigung der Geschwindigkeit und Erhöhung der Grenze der Ätherifikation zur Folge. Der Grund dieser Veränderungen hängt von folgenden Bedingungen ab:

2. Den geringsten Einfluß übt die Bildung einer Kette von zwei C-Atomen, wo, wie in $H_3C—CO_2H$ die drei restierenden Valenzen des mit Carboxyl verbundenen C durch H gesättigt sind.

3. Bei der Substitution einer dieser H-Valenzen durch eine weitere C-Valenz, wie dies bei primären Säuren der Fall ist, erfolgt neuerliche Erniedrigung der Geschwindigkeit und Erhöhung der Grenze. Bei der Bildung normaler gesättigter Säuren wird für jedes in die Kette eintretende C die Grenze um 10,29 Einheiten erhöht. Aus den Ätherifikationsdaten der übrigen primären Säuren, die aromatischen nicht ausgenommen, ergiebt sich, daß die Kettenlänge, mehrfache Bindung etc. nur untergeordneten Einfluß üben. (Gleiches gilt auch von sekundären und tertiären Säuren.)

4. Die Substitution zweier H-Valenzen des mit Carboxyl verbundenen C durch C-Valenzen bei Bildung sekundärer Säuren führt noch bedeutendere Erniedrigung der Geschwindigkeit und Erhöhung der Grenze herbei, als es bei primären Säuren der Fall ist.

5. Diese beiden Änderungen erreichen ihr Maximum bei der Substitution aller 3H, d. h. bei Bildung tertiärer Säuren. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 114—24. März. [Dez. 1881.] St. Petersburg.)

N. Menschutkin, *Ergänzungen zur Untersuchung über die Esterbildung.* Am Schlusse seiner umfassenden Untersuchungen über diesen Gegenstand macht Vf. noch einige ergänzende Mitteilungen.

Primäre Alkohole. Die Untersuchung bezieht sich hauptsächlich auf den Einfluß der metaleptischen Substitution auf die Ätherifizierung primärer Alkohole.

Glykolmonochlorhydrin, $CH_2Cl.CH_2(HO)$, mit Essigsäure (1 Mol. : 1 Mol.), sowie *Glycerindibromhydrin,* $CH_2Br.CHBr.CH_2.(HO)$, und *Propargylalkohol,* $C_2H.CH_2(HO)$, gaben keine entscheidenden Resultate wegen alsbald eingetretener Zersetzung.

Sekundäre Alkohole.

Äthylisobutylcarbinol (aus Zinkäthyl mit Isovalerianaldehyd) mit Essigsäure.

Faktor = 0,3409.

Faktor	1 Stde.	168 Stdn.	216 Stdn.
0,3403	17,94	62,80	64,27
	18,52	62,10.	

Die Natur als sekundärer Alkohol ist unzweideutig.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$, mit Essigsäure.

Faktor = 0,2777.

Faktor	1 Stde.	120 Stdn.	144 Stdn.	240 Stdn.	312 Stdn.
0,2709	{17,06 16,14	—	58,04	60,76	—
0,2767	{14,00 13,97	62,76	—	—	64,40.

Die Abweichungen vom Mittelwerte liegen in der Ungleichartigkeit des Systemes. Offenbar ist das Menthol ein sekundärer Alkohol.

Borneol, $C_{10}H_{18}O$ (aus Campher mit Na).

Faktor = 0,2803.

1 Stde.	168 Stdn.	192 Stdn.
27,03 (0,2812)	50,94 (0,3116)	52,03 (0,3049)
25,48 (0,2788)		
24,64 (0,2821)	216 Stdn.	312 Stdn.
25,07 (0,2712)	60,98 (0,2740)	62,46 (0,2813).
23,40 (0,2898)		

Die Ziffern in Klammern bedeuten die Faktoren.

Die Gründe, warum Borneol zu den sekundären Alkoholen gezählt wird, hat Vf. bereits auseinander gesetzt (**82.** 154).

Äthylphenylcarbinol, $(C_2H_5)(C_6H_5)CH(HO)$ mit Essigsäure.

Faktor = 0,3061.

Faktor	1 Stde.	144 Stdn.
0,3063	18,21	47,62
	19,19	
	18,27.	

Die Grenze blieb unermittelt. Beim Fortsetzen des Versuches nahm die Menge neutralisierter Säure wieder ab.

Diphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2CH(HO)$, mit Essigsäure.

Faktor = 0,2459.

1 Stde.
22,68 (0,2644)
21,30 (0,2542).

Grenze unermittelt. Beim weiteren Erwärmen erfolgt Zersetzung. Die Versuche mit sekundären Alkoholen ergänzen die früher ermittelten Ätherifikationsregelmäfsigkeiten.

Tertiäre Alkohole.

Äthyldimethylcarbinol, $(CH_3)_2(C_2H_5)C(HO)$. Bei Untersuchung der Dissociation des essigsauren Esters dieses Alkohols zeigte sich derselbe bei 100° nach 22 Tagen noch unzersetzt. Dieses veranlafste die Untersuchung der Ätherifikation; das Resultat derselben ist höchst interessant.

Faktor = 0,4054.

Faktor	6 Tage	13 Tage	37 Tage	45 Tage
0,4069	0	2,87	4,79	5,75.

Die Untersuchung der Ätherifikation der Säuren wurde vervollständigt durch das Studium des Einflusses der metaleptischen H-Substitution durch Cl oder NO_2.

Ätherifizierung des *isobutyl-chloressigsauren Systemes* bei 155°.

Faktor = 0,5608.

Faktor	1 Stde.
0,5614	65,09
	63,76.

Durch die Substitution erscheint also die Geschwindigkeit bedeutend erhöht. (Anfangsgeschwindigkeit des Essigsäure-Isobutyl-Systemes 44,36). Beim weiteren Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Nitrobenzoësäure mit Isobutylalkohol.

Faktor = 0,6929.

1 Stde.	240 Stdn.	312 Stdn.
25,60 (0,6958)	71,04 (0,7004)	72,12 (0,7017)
25,05 (0,6912)		
23,63 (0,6933)		336 Stdn.
		73,69 (0,6891).

Auch die Nitrogruppe erhöht die Geschwindigkeit bedeutend; auf die Grenze ist sie ohne Einflufs. (Anfangsgeschwindigkeit des Benzoëisobutylsystemes = 8,62, Grenze = 72,57).

Eine Isomerieart aromatischer Alkohole und Säuren blieb ununtersucht: die Isomerien nach aromatischem Typus. Die mit Toluyl- und Oxybenzoësäuren angestellten Versuche mifslangen und zeigten, dafs keine Aussicht vorhanden, an diesen tertiären Säuren mit geringer Anfangsgeschwindigkeit den Einflufs der Isomerie zu ermitteln. Es wären dazu primäre aromatische Alkohole und ebensolche Säuren nötig. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 162—69. April. [Dez. 1881.])

W. Rizza, Über die *Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral.* J. W. Bogomolec erhielt bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chloranhydrid der Trichloressigsäure

(**81.** 614) einen tertiären Alkohol: Pentamethylalkohol, d. h. die Reaktion war ganz analog jener der ungechlorten Chloranhydride, mit dem einzigen Unterschiede, daſs hier auch die drei Cl-Atome der Gruppe CCl_3 eine Substitution durch Methylgruppen erfuhren. Es lag nahe, zu erwarten, es werde sich auch Trichloraldehyd ähnlich verhalten und durch Substitution seiner drei Cl-Atome einen sekundären Alkohol, Butyl- (tert.) Methylcarbinol:

$$\begin{array}{l} C(CH_3)_3\text{—}CH.OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CH_3 \end{array}$$

liefern. Ein Versuch des Vf's. zeigte jedoch, daſs sich dabei kein sekundärer, wohl aber unter Umlagerung ein tertiärer Alkohol bildet: Dimethylisopropylcarbinol,

$$2CCl_3\text{—}COH + 5Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = 2CH(CH_3)_2\text{—}COH = (CH_3)_2 + 3ZnCl_2 + 2Zn(OH)_2 + 2CH_4.$$

Wahrscheinlich spielt sich die Reaktion in mehreren Phasen ab. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 99—103. Febr. [Okt. 1881.] Butlerow's Laboratorium der Universität St. Petersburg.)

C. Willgerodt, Über *Nebenprodukte bei der Darstellung des Acetonchloroforms.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2308—13. 23. Okt. [21. Sept.])

C. Willgerodt, *Überführung des Acetonchloroforms in die Oxyisobuttersäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2305—8. 23. Okt. [14. Aug.] Freiburg i. B.)

N. Ljubavin, *Einwirkung von Cyanammonium auf Glyoxal.* Ausführliches zu der bereits (S. 38) gemeldeten Mitteilung. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 281—91. Okt.)

M. Fischer, *Zersetzung kollagener Stoffe.* Wird auf eine Leimlösung HCl einwirken gelassen, so scheidet sich im Verlaufe von acht Wochen viel *Glutamsäure* in Verbindung mit HCl aus. Vf. stellte eine Verbindung derselben Säure mit H_2SO_4 dar. In dem Filtrate nach Glutamsäure wurde Leucin gefunden. (Anzeiger der böhm. Naturf.-Vers. 61. Mai.)

O. Hesse, *Wasserfreier Traubenzucker aus wässeriger Lösung.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2349—50. 23. Okt. [28. Aug.])

A. Dianin, *Oxydation des Phenols.* Phenol liefert bei der Oxydation mit Übermangansäure Diphenol, $C_{12}H_8(HO)_2$, identisch mit dem von A. Engelhardt u. P. Latschinoff erhaltenem. Die Oxydation erheischt die Einhaltung mehrerer Bedingungen, die Vf. später ausführlich mitteilen will. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 281. Okt. [16.* Sept.].

R. H. C. Nevile und **A. Winther,** Über *Orcin und einige andere Dioxytoluole.* Verschiedene Gründe haben den Vf. veranlaſst, das Orcin als ein Dioxytoluol von der Stellung 1.3.5 anzusehen, eine Annahme, die seitdem von Tiemann und Streng bestätigt worden ist. Die vorliegende Untersuchung war unternommen worden, um eine praktisch mögliche Darstellungsmethode des Orcins zu finden. Als Ausgangspunkt diente das Dinitrotoluol 1.3.5, dargestellt aus Dinitroparatoluidin, wobei die Ausbeute 60 bis 65 p. c. betrug. Das Dinitrotoluol wurde in einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium gelöst und Wasser hinzugefügt, worauf ein orangegelber Niederschlag abgeschieden wurde. Diesen löste man in verdünnter Salzsäure und fällte ihn wieder durch Ammoniak. Das Nitrotoluidin wurde gereinigt und in Nitrokresol umgewandelt, welches man hierauf durch Zinn und Salzsäure reduzierte. Das Chlorid wurde in einer heiſsen Mischung von gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und eine verdünnte Kalilösung hinzugefügt, worauf man die Flüssigkeit nach dem Erwärmen und Filtrieren mit Äther extrahierte. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende und durch Destillation gereinigte Öl gab ein krystallinisches Dioxytoluol, welches in jeder Hinsicht identisch mit dem Orcin war. Die Vff. stellten das Orcin auch aus m-Bromtoluolmetasulfonsäure und aus m-Dibromtoluol dar. Sie erhielten so die Dioxytoluole 1.2.4 und 1.2.5, und sie haben auch die Darstellung des Körpers 1.3.4 versucht. Sie stellen die Reaktionen der verschiedenen Dioxytoluole mit Ammoniak, Eisenchlorid, Chlorkalk etc. tabellarisch zusammen. (Chem. N. **46.** 220. 10. [2.] Nov. London Chem. Soc.)

J. Meunier, *Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Benzylchlorid und Chlorobenzol.* Cannizzaro erhielt durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Benzylchlorid und nachträgliche Behandlung des gebildeten Benzylacetates mit konzentriertem, alkoholischem Kali Benzylalkohol. Diese Darstellung ist analog derjenigen, nach welcher Atkinson den Glykol erhielt. Im Jahre 1875 haben Hüfner und Zöller das Atkinson'sche Verfahren vereinfacht, denn indem sie Kaliumcarbonat auf Äthylenbromid einwirken lieſsen, erhielten sie unmittelbar Glykol. Dies veranlaſste den Vf., Versuche anzustellen, um nach diesem

neuen Verfahren Benzylalkohol darzustellen. Er erhitzte zu diesem Zwecke Benzylchlorid und Kaliumcarbonat in molekularem Verhältnis mit 8—10 Tln. Wasser am Rückflufskühler. Nach mehrstündigem Sieden erhob sich die Schicht des Benzylchlorids, welche zuerst unten lag, an die Oberfläche der Flüssigkeit. Es wurde nun mit Erhitzen aufgehört, und das Produkt mittels des Scheidetrichters getrennt, um es darauf zu destillieren. Man fing das, was zwischen 200° und 205° überging auf. Diese Fraktion bildete eine farblose Flüssigkeit. Sie gab bei der Behandlung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Benzoësäure und einen Geruch nach Bittermandelöl, wenn man Salpetersäure darauf einwirken liefs. Die Flüssigkeit besteht demnach aus Benzylalkohol.

Der Vf. hat die Reaktion auch auf die Produkte anzuwenden versucht, welche aus der Einwirkung des Chlors auf siedendes Toluol entstehen und die zwischen 200 und 205° sieden. Diese bestehen, wie LAUTH und GRIMAUX (**67.** 536) gezeigt haben, hauptsächlich aus Benzylchlorid und Chlorobenzol. Der Vf. unterwarf sie der Einwirkung von Kaliumcarbonat in demselben Apparat und unter denselben Bedingungen wie das Benzylchlorid. Die Reaktion verläuft ebenso, aber an Stelle des Geruches nach Benzylchlorid trat der nach Bittermandelöl auf. Nach Beendigung der Reaktion wurde die aufschwimmende Schicht getrennt und mit einer konzentrierten Lösung von Natriumdisulfit geschüttelt, wodurch ein weifser Niederschlag von benzoylschwefligsaurem Natrium entstand; dieser wurde abgeprefst und gewogen, woraus sich eine Ausbeute von $^2/_3$ der theoretischen ergab. Benzoësäure, gegen deren Bildung man immer anzukämpfen hat, wenn man Bittermandelöl bereiten will, scheint hierbei nur in sehr geringer Menge zu entstehen; auch blieb nur wenig unverändertes Chlorobenzol zurück. (Bull. Par. **38.** 159—60. 5. Sept.)

Ferd. Tiemann und **R. Ludwig,** Über den *Metoxybenzaldehyd und einige seiner Derivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2043—59. 2. Okt. [24. Juli.] Berlin.)

C. Paal, Über die *Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1818—20. 2. Okt. [3. Aug.] Berlin.)

S. Gabriel, Über *o-Amidobenzaldehyd.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2004—6. 2. Okt. [15. Aug.] Berlin.)

Paul Friedländer und **Robert Henriques,** *Zur Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2105—10. 2. Okt. [11. Aug.] München.)

Hugo Voswinkel, Über *einige neue Abkömmlinge des Salicylaldehyds.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2021—28. 2. Okt. [12. Juni.] Berlin.)

J. Traube, Über die *Einwirkung des Chlorcyans auf Amidosäuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2110—22. 2. Okt. [12. Aug.] Berlin.)

Ferd. Tiemann, Über *α-Anilidoisobuttersäure, ihr Amid und Nitril.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2039—43. 2. Okt. [24. Juli.] Berlin.)

Ferd. Tiemann und **R. Stephan,** Über die *Nitrile der α-Anilido-, α-p-Toluido- und α-o-Toluidopropionsäure und die diesen Nitrilen entsprechenden Amide und Säuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2034—39. 2. Okt. [24. Juli.] Berlin.)

Ferd. Tiemann und **K. Piest,** Über *Phenylanilidoessigsäure, ihr Amid und Nitril.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2028—34. 2. Okt. [12. Juni.] Berlin.)

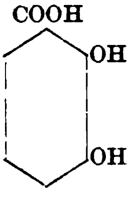
S. Gabriel, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Phenylessigsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1992—2003. 2. Okt. [15. Aug.] Berlin.)

E. Lippmann, Über *Diamidocuminsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2144—46. 2. Okt. [14. Aug.])

Richard Meyer und **Erwin Müller,** *Die Synthese der Cuminsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1903—6. 2. Okt. [Juli.] Chur.)

P. Alexejeff und **T. A. Kisel,** Über *Azocuminsäure.* Diese Säure unterscheidet sich von den übrigen Azosäuren durch ihre relativ leichte Löslichkeit in Alkohol und ihre leichte Krystallisierbarkeit. Die dunkelroten Krystalle schmelzen bei 262°. Der Äthyläther, erhalten durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit HCl, giebt schöne rote, bei 62° schmelzende Krystalle. Das Na-Salz krystallisiert aus alkoholischer Lösung in Form rötlichorangefarbener seideartiger Nadeln. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 198. Mai. [1. April.])

A. K. Miller, Über die *Dihydroxybenzoësäure und Jodsalicylsäure.* Von den sechs möglichen Dihydroxybenzoësäuren sind fünf bereits bekannt. Die sechste mufs die nebenstehende Formel haben. Es wurden zwei Methoden zur Darsellung derselben versucht.



Catechol wurde mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat in geschlossenen Röhren einige Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemenge zweier Säuren, von denen die eine Protocatechusäure war; die andere mufste die gesuchte Säure sein, da diese und die Protocatechusäure die einzigen beiden Dihydroxybenzoësäuren sind, welche sich von dem Catechol ableiten. Diese Methode giebt eine sehr geringe Ausbeute und deshalb wurde eine andere versucht. Salicylsäure und Jod wurden zusammen in alkoholischer Lösung erhitzt und die hierdurch entstehenden Jodsalicylsäuren durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Die

erhaltenen Resultate weichen von denen, welche Lautemann, Liechti, Demole etc. erhielten, ab. Es hatten sich zwei Salicylsäuren gebildet: p-Jodsalicylsäure, schmelzend bei 197°, und eine neue Isomere, schmelzend bei 198°. Beide unterscheiden sich durch ihre Krystallform, Löslichkeit etc., besonders aber dadurch, daſs sie beim Erhitzen mit Kali zwei verschiedene Dihydroxybenzoësäuren geben. Aus der ersten erhielt man Chinolcarboxylsäure, aus der letzteren eine Säure, welche beim Erhitzen in Kohlensäure und Catechol zerfällt. Die Thatsache, daſs eine von der Salicylsäure abgeleitete Dihydroxybenzoësäure beim Erhitzen sich in Kohlensäure und Catechol spaltet, ist an sich ein Beweis, daſs sie die oben angegebene Konstitution haben muſs. Diese ist überhaupt die einzig mögliche für die Säure, welche zugleich mit Protocatechusäure durch Einführung einer Carboxylgruppe in Catechol gebildet wird, und überdies hat eine Vergleichung beider deren Identität ergeben. (Chem. News **46**. 219. 10. [2.] Nov. London Chem. Soc.; Journ. Chem. Soc. **41**. 398—410. Nov.)

A. Lidoff, *Löslichkeit des gallussauren Aluminiums in Wasser.* 100 Tle. Wasser lösen bei:

20°	40°	60°	80°	100°	
2,02	1,43	0,99	0,87	0,84	Tle.

des Salzes. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 195—96. April.)

A. Etard, Über das *Benzyliden-o-Toluidin und das Methylphenanthridin.* Man weiſs seit langer Zeit, daſs die Aldehyde auf die Amine der fetten und aromatischen Reihe einwirken; aber in dem letzteren Falle ist die Natur der Produkte noch nicht unbedingt festgestellt. Laurent und Gerhardt erhielten durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Anilin eine gewisse Menge Wasser, dessen Bildung zugleich mit der eines Produktes erfolgte, das bei hoher Temperatur siedete, in Säuren schwer löslich war und dadurch in den ursprünglichen Aldehyd und Anilin zersetzt wurde. Sie nannten diesen Körper Benzylidenanilin und gaben ihm die Formel C_6H_5N,C_7H_6. Später hat man, ohne den Siedepunkt oder die Dampfdichte zu bestimmen, die Formel verdoppelt und den Namen Dibenzylidendiphenyldiamin dafür eingeführt. Der Vf. hat das Produkt untersucht, welches man durch Einwirkung von Benzaldehyd auf o-Toluidin erhält. Gleiche Moleküle gaben unter Abscheidung von Wasser einen Körper von der Formel $C_{14}H_{13}N$ oder $C_6H_4(CH_3)—N{=}CH.C_6H_5$, welchen der Vf. Benzyliden-o-Toluidin nennt. Derselbe enthält keinen Sauerstoff und besitzt die besondere Eigenschaft, bei Gegenwart von Wasser wie ein Aldehyd zu wirken. In der That wurde er dadurch in Gemäſsheit einer Reaktion, die derjenigen, welche zu seiner Entstehung führte, umgekehrt ist, zersetzt: es entsteht Benzaldehyd und Toluidin. Das Benzyliden-o-Toluidin gesteht in Berührung mit Natriumdisulfit nach einigen Stunden zu einer festen Masse unter Bildung von Natriumbenzoylsulfit. Durch konzentrierte Salzsäure wird es gelöst, und Wasser scheidet aus der Lösung Bittermandelöl ab. Die konzentrierte Flüssigkeit giebt schöne Krystallnadeln, welche sich bei der Analyse als reines salzsaures o-Toluidin erwiesen. Der Vf. hat auch ein krystallisiertes Chloroplatinat dargestellt, welches man für das Salz des Benzyliden-o-Toluidins halten könnte, die Analyse ergab aber, daſs es nur das Chloroplatinat des Toluidins war.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Benzyliden-o-Toluidins bei der trocknen Destillation. Wenn man dasselbe tropfenweise in eine kirschrotglühende Röhre fallen läſst, so entstehen sehr wenig Nebenprodukte, und gleichzeitig treten zwei verschiedene Spaltungen ein: die eine giebt Toluol und Benzonitril.

$$CH_4(CH_3)—N{=}CH.C_6H_4 = C_6H_5CH_3 + C_6H_5—CN;$$

bei der anderen wird Wasserstoff abgespalten und eine Base $C_{14}H_{11}N$ gebildet, welche der Vf. *Methylphenanthridin* nennt:

$$\begin{array}{c} CH_3—C_6H_4—N \\ \| \\ C_6H_4—CH \end{array} = H_2 + \begin{array}{c} CH_3—C_6H_4—N \\ | \\ C_6H_4—CH. \end{array}$$

Diese Base verhält sich zum Methylphenanthren, sowie das Pyridin zum Benzol; sie ist ein Methylphenanthren, in welchem die Acetylengruppe durch CNH ersetzt ist. Um sie zu isolieren, behandelt man das Produkt der trocknen Destillation mit Wasserdampf, welcher das Toluol und das Benzonitril mit fortführt, und destilliert den Rückstand, wobei das Produkt sich im Halse der Retorte absetzt. Durch Umkrystallisieren aus Äther, Abpressen zwischen Papier und Schmelzen erhält man den Körper in reinem Zustand.

Das Methylphenanthridin siedet über 360°, schmilzt bei 170° und erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse; es ist wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, leicht

löslich in Äther, unlöslich in wässeriger Salzsäure, giebt aber in alkoholischer Lösung ein Chlorhydrat, welches mit Platinchlorid ein krystallisiertes Chloroplatinat bildet.

Das o- und p-Toluidin haben mit anderen Aldehyden analoge Resultate ergeben, wonach vorauszusehen ist, daſs sich auf diese Weise leicht zahlreiche Phenanthren- und Chinolinbasen darstellen lassen werden. (C. r. **95**. 730—32. [23.*] Okt.)

Kleine Mitteilungen.

Bemerkungen zu dem Artikel von E. Dannenberg: Gold in den deutschen Reichssilbermünzen (S. 751). Alle Silbermünzen, welche bis etwa zum Jahre 1830 geprägt sind, enthalten mehr oder weniger Gold. Es lohnte sich aber nicht, so lange nur die trockne Scheidung bekannt war, Silber mit unter 3 mg Gold im Kilo Silber zu scheiden. Seit der Einführung der nassen Scheidung, d. i. seit etwa 1825, scheidet man sogar noch $^4/_{10}$ mg Gold in 1 k Silber mit Nutzen.

Auch in neuerer Zeit kommen noch vielfach Münzen vor mit bedeutendem Goldgehalte, namentlich in denjenigen Ländern, welche ihr Silber aus Gruben mit Goldgehalt entnehmen und deren Scheideanstalten nicht so vollkommen sind, um bis zu 1 mg zu scheiden, so z. B. in Mexiko und einigen anderen, namentlich amerikanischen Staaten. Andererseits giebt es Silbermünzen ohne Goldgehalt, obgleich keine Scheidung vorher stattgefunden hat; das ist dort der Fall, wo in den Gruben, aus welchen das benutzte Silber stammt, kein Gold sich findet, wie in Bolivia, Chile.

Eine der gröſsten Scheideanstalten existiert in Hamburg, welche bereits seit Ende des vorigen Jahrhunderts sich damit beschäftigte, das Gold aus den älteren Münzen nicht allein Deutschlands, sondern speziell Frankreichs und überhaupt der ganzen Welt zu scheiden. Seit dem Jahre 1825 hat die genannte Affinerie die trockene Scheidung aufgegeben, und ist wohl eine der ersteren, wenn nicht die erste gewesen, welche die nasse Scheidung eingeführt hat. Es wurden daselbst jährlich viele Millionen, und nachdem man im Deutschen Reiche begonnen hatte, die Goldwährung einzuführen, für Rechnung des Reiches weit über die Hälfte aller eingezogenen Silbermünzen geschieden.

Nachstehende Tabelle giebt an, wieviel seit dem letztgenannten Zeitpunkte in Hamburg an Silbermünzen geschieden ist:

Sorte	Kilo	Wert in Mark
Preuſs. $^1/_{60}$ Thlr.	2 255,50	360 000
„ $^1/_{30}$ „	26 330,00	4 213 000
„ $^1/_6$ „	157 341,50	25 200 000
„ $^1/_3$ „	187 498,50	30 000 000
„ $^1/_1$ „ *	299 436,50	47 000 000
„ $^1/_1$ „ **	169 566,50	27 000 000
Vereinsthaler	235 837,00	37 000 000
Südd. Sechskreuzer	79 526,50	12 000 000
„ Dreikreuzer	19 875,50	3 000 000
Diverse	22 000,00	3 500 000
	1199 667,50	189 273 000

* Von 1823 geprägt. ** Von 1823—1856 geprägt.

während die betr. Anstalten in Frankfurt a. M., München, Karlsruhe, Stuttgart, welche sich bei der Scheidung der eingezogenen Münzen lebhaft beteiligten, den Rest derselben geschieden haben.

Es zeigt sich also, daſs Dannenberg im Irrtume ist, wenn er glaubt, daſs bei Einziehung der älteren Silbermünzen man nur in Frankreich das Gold aus denselben gewonnen hat, dies aber in Deutschland nicht lohnend gefunden und deshalb das Gold in den Münzen habe sitzen lassen. Allerdings läſst man das Gold in denjenigen Münzen sitzen, in welchen der Goldgehalt ein so geringer ist, wie in den von Dannenberg angeführten 50 Pfennigstücken, in welchen derselbe $^1/_{11}$ mg in 1 k Silber gefunden hat, die einen Wert von 25 Pfennigen pro Kilo repräsentieren. Denn bei solchen Verhältnissen kommen die Scheidekosten nicht heraus, viel weniger noch ein Nutzen. Für die Herstellung von Silbernitrat ist die Benutzung kleiner Silbermünzen unvorteilhaft und die Anwendung feiner Silbergranalien jedenfalls pekunär lohnender, wie sich aus folgender Berechnung ergiebt:

12 M. in 50 Pfennigstücken = 66 g brutto im Feingehalte von $^{900}/_{1000}$ = 59,400 g fein Silber geben:

salpetersaures Silber ($AgNO_3$): 67,574 g.

Hätte nun Dannenberg für 12 M. feine Silbergranalien gekauft, so hätte er, da das Kilo zu 156 M. käuflich ist: 76,92 g für 12 M. bekommen, und daraus erhalten:

	$AgNO_3$	121,070 g
		67,574
also		53,496 g = 80 p. c. mehr.

Allerdings hätte er dann auf den Gewinn der 5—6 mg Gold verzichten müssen, welche 6 mg Gold, das Kilo zu 2800 M. gerechnet, einen Wert von 1,68 M. repräsentieren.

Hamburg, den 22. Oktober 1882. M.

Inhalt: Alexejeff, P., und T. A. Kisel, Azocuminsäure 797. — Bredt, J., Einw. von Salpeters. auf Fettsäuren 787. — Dianin, A., Oxydat. des Phenols 796. — Etard. A., Benzyliden-o-Toluidin und das Methylphenanthridin 798. — Fischer, M., Zersetzung kollagener Stoffe 796. — Friedländer, P., und R. Henriques, Redukt. des o-Nitrobenzaldehyds 797. — Gabriel, S., o-Amidobenzaldehyd 797; Phenylessigsäure 797. — Gold in den deutschen Reichssilbermünzen 799. — Henry, L., α-Monochlorallylalkohol 786. — Herzfeld, A., Isomere Glykonsäuren 787. — Hesse, O., Wasserfr. Traubenzucker aus wässer. Lösung 796. — James, J. W., Derivate des Äthylenchlorbromids 786. — Lidoff, A., Löslichkeit des gallussauren Aluminiums in Wasser 798. — Lippmann, E., Diamidocuminsäure 797. — Ljubavin, N., Einw. von Cyanammonium auf Glyoxal 796. — Mendelejeff, J., Bakunaphta 786. — Menschutkin, N., Einfluſs der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Esterbildung 788; Bestimmung des chemischen Wertes der Säurekomponenten 792; Esterbildung 794. — Meunier, J., Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Benzylchlorid und Chlorobenzol 796. — Meyer, R., und E. Müller, Synthese der Cuminsäure 797. — Miller, A. K., Dihydroxybenzoës. und Jodsalicyls. 797. — Nevile, R. H. C., und A. Winther, Orcin u. a. Dioxytoluole 796. — Paal, C., Einw. v. Acetylchlorid auf Benzaldehyd 797. — Plimpton, R. T., Halogenverbb. d. Acetylens 786. — Preis, K., und B. Rayman, Reaktionen und Synthesen mit Jod 785. — Rizza, W., Einw. v. Zinkmethyl auf Chloral 795. — Tiemann, F., α-Anilidoisobuttersäure, ihr Amid und Nitril 797. — Tiemann, F., und R. Ludwig, Metoxybenzaldehyd und Derivate 797. — Tiemann, F., und K. Piest, Phenylanilidoessigs., ihr Amid und Nitril 797. — Tiemann, F., u. R. Stephan, Nitrile der α-Anilido-, α-p-Toluido- und α-o-Toluidopropions. 797 — Tommasi, D., Zersetzung von Kupferacetat bei Gegenwart von Wasser 787. — Traube, J., Einw. d. Chlorcyans auf Amidos. 797. — Voswinkel, N., Neue Abkömml. d. Salicylaldehyds 797. — Wagner, E., Popoff'sche Regel der Oxyd. der Ketone 785. — Wasowisz, D., Crotakons. 787. — Willgerodt, C., Nebenprod. bei der Darst. des Acetonchloroforms 796; Überführung des Acetonchloroforms in die Oxyisobuttersäure 796.

ANZEIGEN.

Verlag von **Friedrich Vieweg** und **Sohn** in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Ausführliches

Lehr- und Handbuch der organischen Chemie

von

Dr. **Hermann Kolbe,**

ordentlicher Prof. der Chemie an der Universität Leipzig.

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage

von

Dr. **Ernst von Meyer,**

Prof. an der Universität Leipzig.

In drei Bänden. gr. 8. **Zweiter Band. Zweite Abteilung.** Preis 7 Mark 20 Pf.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 51.

Chemisch
Central-B

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

REPERTORIU

für reine, pharmazeutische, physiologisch

Dritte Folge. XIII. J

Wochenberic

4. Organische Che

A. Piutti, *Harnstoff- und Thioharnstoffderivate* c
von Phtalsäureanhydrid auf Harnstoff bei 118—124° e
$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH.CO.NH_2}{COOH}$. Von dieser stellte der Vf. d
Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O + CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} = C_6H_4$$

Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich in Phtalimid,

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH.CO.NH_2}{COOH} = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>1$$

und geht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid ir

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH}{CO.NH}>CO,$$

über. Läfst man Phtalsäureanhydrid auf Thioharnstofl
ursäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH.CS.NH_2}{COOH}$, von welcher das Ba
wurde. Durch Entschwefelung mit Quecksilberoxydul
nicht die entsprechende Sauerstoffsäure, d. h. nicht Phtal
Schwefelharnstoffanteile der Verbindung Schwefelwasse
gebildet. Der Schwefelwasserstoff giebt mit dem Queck
letztere mit dem Cyanamid Harnstoff erzeugt, währe
Äthoxyl in Äthylphtalsäure verwandelt wird. (Lieb.
Florenz.)

S. Gabriel, *Zur Kenntnis der Hydrozimmt- und*
hydrozimmtsäure. Bromamidohydrozimmtsäure. Umwa
o-Bromzimmt-, resp. Bromhydrozimmtsäure. Umwandlu
Bromzimmt-, resp. Bromhydrozimmtsäure. Umwandlu
Bromzimmtsäure. p-Diazozimmtsäure. (Ber. Chem. Ges. **15**

B. Rayman, *Einwirkung von Jod auf Campher* l
siedende Fraktion des Reaktionsproduktes besteht aus
einem Hydrid, $C_{10}H_{16}$. Die aus ersterem dargestellte S
schön und mit nur einem Molekül Wasser krystallisiert
in glänzenden Blättchen mit 3 Mol. H_2O krystallisiert.
hielten Paterno und Spica (**74.** 260) vom gewöhnliche
(**80.** 421) vom Metamethylnormalpropylbenzol ausgehen
Nov. Böhm. Technik.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer,** *Einwirkung von Salpetersäure auf Oxycampher aus β-Dibromcampher.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2336—37. 23. [9.] Okt. Wien.)

Oskar Widman[1], Über *α- und ι-Dichlornaphtaline.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2160—63. 2. Okt. [Aug.] Upsala.)

Watson Smith und **G. W. Davis,** Über *krystallinische Molekularverbindungen des Naphtalins und Benzols mit Antimontrichlorid.* Durch Schmelzen von 3 Tln. Antimontrichlorid und 2 Tln. Naphtalin wurden nach der Abkühlung kleine, aber vollkommen symmetrisch ausgebildete, klinorhombische Tafeln erhalten von der Zusammensetzung $3SbCl_3, 2C_{10}H_8$. Eine ähnliche Verbindung bildet sich bei der Erhitzung von Benzol mit Antimontrichlorid, $3SbCl_3, 2C_6H_6$. (Chem. N. **46.** 219. 10. [2.] Nov. London, Chem. Soc.)

Hans Walder[1], *Beiträge zur Kenntnis des β-Dinaphtols.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2166 2178. 2. Okt. [19. Aug.] Zürich.)

Rudolf Worms, *Zur Konstitution der Nitronaphtole.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1813 bis 1818. 2. Okt. [3. Aug.] Berlin.)

Th. Zincke und **F. Brauns,** *Einwirkung von Aminen auf Chinone.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1969—73. 2. Okt. [12. Aug.] Marburg.)

Leo Elsbach, Über *α-Naphtachinonäthylanilid.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1810—13. 2. Okt. [3. Aug.] Berlin.)

G. Schüler, Über *Dioxyanthracen aus der α-Anthrachinondisulfosäure.* (Ber. Chem Ges. **15.** 1807—10. 2. Okt. [11. Aug.] Berlin.)

C. Liebermann und **A. Hagen,** Über *Derivate des Anthroläthers.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1794—1800. 2. Okt. [10. Juli.])

C. Liebermann und **A. Hagen,** Über die *Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1801—6. 2. Okt. [11. Aug.] Berlin.)

H. Brunck und **C. Graebe,** Über *lösliches Alizarinblau.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1783 bis 1786. 2. Okt. [24. Juli.])

E. Börnstein, Über *Methylanthrachinon und einige Derivate desselben.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1820—23. 2. Okt. [3. Aug.] Berlin.)

H. Roemer, Über *ein neues Nitroanthrachinon und Amidoanthrachinon, sowie eine neue Darstellungsweise des Erythrooxyanthrachinons.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1786—94. 2. Okt. [28. Juli.] Berlin.)

Hugo Schiff, *Methylarbutin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1841—44. 2. Oktober. [21. Juli.] Florenz.)

Ferd. Tiemann und **W. Will,** *Zur Konstitution des Äsculetins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2072—83. 2. Okt. [24. Juli.] Berlin.)

Arthur Michael, Über die *Synthese des Salicins und des Anhydrosalicylglykosids.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1922—25. 2. Okt. [7. Aug.] Puft's College. Mass., Ver. Staaten von Amerika.)

La Coste, Über *Bromchinolinsulfonsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1910—18. 2. Okt. [3. Aug.] Aachen.)

W. Roser, *Zur Kenntnis der Xeronsäure und Pyrocinchonsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2012—14. 2. Okt. [15. Aug.] Marburg.)

A. Spiegel, Über die *Euxanthinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1964—69. 2. Okt. [12. Aug.] München.)

W. Roser, *Notizen über Pyrocinchonsäureanhydrid und Hydromuconsäureanhydrid. Über einige Isomeriefälle. Zur Konstitution des Benzols.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2347 bis 2348. 23. Okt. [26. Sept.])

Lextreit, Über das *Strychninsulfat.* (Journ. Pharm. Chim. [5.] **6.** 259—266. Okt.)

W. La Coste, Über *Nitro- und Amidobromchinolin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1918 bis 1918—22. 2. Okt. [Juli] Aachen.)

C. Schotten, *Zur Kenntnis des Coniins.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1947—51. 2. Okt. [12. Aug.] Berlin.)

Georg Baumert, *Verarbeitung der Lupininrückstände auf salzsaures Lupinin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1951—52. 2. Okt. [Juli.] Halle.)

Heinr. Goldschmidt, *Vorläufige Mitteilungen über Strychnin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1977. 2. Okt. [12. Aug.] Zürich.)

Otto Fischer, *Zur Geschichte der Oxychinoline.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1979—81. 2. Okt. [9. Aug.] München.)

O. Rhoussopoulos, Über *einige Chinolinderivate.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2006—9. 2. Okt. [15. Aug.] Berlin.)

Paul Friedländer und **Arthur Weinberg,** *Zur Konstitution des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2103—4. 2. Okt. [10. Aug.] München.)

E. v. Gerichten und **Hugo Schrötter,** Über *Morphin.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 2179 bis 2183. 2. Okt. [21. Aug.] Erlangen.)

A. W. Hofmann, *Zur Geschichte des Conydrins.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2313—16. 23. [9.] Okt. Berlin.)

Watson Smith und **G. W. Davis**, Über *vollständige Chlorierung des Chinolins.* Man erhält Perchloräthan und Perchlorbenzol. (Chem. N. **46**. 219—20. 10. [2.] Nov. London, Chem. Soc.)

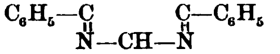
T. L. Phipson, Über *den Farbstoff Ruberin und das Alkaloid Agarythrin in Agaricus Ruber.* Agaricus Ruber (A. sanguineus) ist ein bekannter giftiger Pilz. Sein Farbstoff, von dem Vf. Ruberin genannt, ist schön rosarot, zeigt eine lebhaft blaue Fluorescenz und im Spektrum zwei breite dunkle Absorptionsbanden im Grün. Das Ruberin ist in Wasser und Alkohol löslich; konzentrierte Lösungen absorbieren alles Licht von Rot bis Grün, während verdünnte nur die beiden obigen Banden zeigen. Farbe und Fluorescenz sind denen der Palmellinlösungen (**80**, 71) ähnlich. Die giftige Substanz in dem Pilz ist ein Alkaloid, welches der Vf. auf folgendem Wege erhielt. 100 g des frischen Pilzes, welcher von seiner roten Haut soviel als möglich befreit war, wurde 48 Stunden lang in achtprozentiger Salzsäure maceriert, die Lösung filtriert und mit einem geringen Überschuſs von Natriumcarbonat neutralisiert; hierauf schüttelte man mit Äther aus und erhielt nach dem Abdampfen des letzteren das Alkaloid als weiſse oder gelblichweiſse amorphe Substanz, welche einen stark bitteren brennenden Geschmack und einen eigentümlichen Geruch besaſs. Sie löst sich in Alkohol und Äther, ebenso in verdünnter kalter Salzsäure. Das Sulfat scheint vollständig unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol zu sein. Salpetersäure giebt eine rosenrote Lösung und ebenso Chlorkalk, welcher später bleicht. (Chem. N. **46**. 199—200. 3. Nov.)

W. von Miller, *Untersuchung des amerikanischen Storax.* Aus dieser Untersuchung ergiebt sich, daſs in dem betreffenden Storax auſser Styracin nur Zimmtsäurephenylpropylester anwesend waren, Zimmtsäureäthylester dagegen und Zimmtsäurebenzylester fehlten. (Arch. Pharm. [3] **20**. 648—51. Ende Sept. [Juli] München).

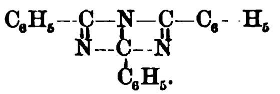
M. Bardsky, *Oxydation ätherischer Öle an atmosphärischer Luft.* Nach dem Ausschütteln der Öle (Minzen-, Eukaliptus-, Terpentin-) mit Wasser wurde dieses mit Jodkaliumstärke und Eisenvitriol geprüft und Gegenwart von Wasserstoffdioxyd nachgewiesen. Alsdann wurde das Wasser einige Minuten lang gekocht und dieselbe Reaktion mit negativem Erfolge wiederholt. Die Färbung trat jedoch in dem gekochten Wasser auf Zusatz von 3 kg Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure. Vf. schlieſst daraus, daſs sich bei der Oxydation ätherischer Öle an der Luft auch salpetrige Säure bilde. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. 160. April [4. März*]).

5. Physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie.

Br. Radziszewski, *Physiologische Oxydation.* Durch lange experimentale Forschungen gelangte Vf. zu der Überzeugung, daſs die Phorphorescenz organischer Körper ihren Grund hat in dem chemischen Zerfalle aktiven Sauerstoffes bei alkalischer Reaktion. Um den Mechanismus der Entstehung von aktivem Sauerstoff dort, wo er nicht selbst direkt entsteht, kennen zu lernen, strebte Vf. zunächst die Erschlieſsung der Konstitution des Lophins an, der Substanz, die bei höherer Temperatur aus Hydrobenzamid oder Tribenzylamin oder auch dann entsteht, wenn man Amarin mit Chrommischung oxydiert. Die erzielten Resultate sind in kürze die folgenden: wirkt Ätzkali auf Lophin ein, so entsteht bei Sauerstoffanwesenheit Benzoësäure und Ammoniak, bei Abwesenheit von Sauerstoff aber Benzoësäure, Benzylalkohol und Ammoniak. In sauerem Medium mit $KMnO_4$ oxydiert, liefert Lophin: Benzamid und Dibenzamid. Cyanphenin $C_{21}H_{15}N_3$ giebt in saurer oder alkalischer Lösung reduziert: Ammoniak und Lophin: $C_{21}H_{15}N_3 + H_4 = C_{21}H_{16}N_2 + NH_3$. Lophin entsteht auch neben Wasser, wenn alkoholisches Ammoniak auf Benzil: $(C_6H_5.CO.CO.C_6H_5)$ oder auf Benzaldehyd wirkt. Daraus ergiebt sich die Konstitution des Lophins als:



und die des Cyanphenins:



Der Oxydationsmechanismus spielt sich dann in der Weise ab, daſs unter Einwirkung von Ätzkali aus Lophin, Benzil und Benzaldehyd wird, der sich dann nach Gleichung:

$$C_6H_5.COH + O_2 = C_6H_5.CO_2H + O$$

oder:

$$C_6H_5.COH + KOH + O_2 = C_6H_5CO_2K + H_2O_2$$

oxydiert. In beiden Fällen tritt aktiver Sauerstoff auf. (Listy chem. **6.** 103. Juni [27. Mai.*] Univ.-Lab. Lemberg.)

Gayon und **Dupetit**, *Gärung der Nitrate.* Die Untersuchungen von Schlösing und Müntz haben gezeigt, daſs die Nitrifikation im Boden und in organischen Flüssigkeiten eine Wirkung niederer Organismen ist. Gewisse, von Boussingault, Schlösing und anderen beobachtete Thatsachen haben die Vff. zu der Ansicht geführt, daſs auch die umgekehrte Reaktion, nämlich die Reduktion der Nitrate, ebenfalls eine physiologische Erscheinung ist. Um hierüber die Gewiſsheit zu erlangen, wurden folgende Versuche angestellt.

Abfallwasser, dem man per Liter 0,020 g Salpeter zugesetzt hatte, wurde mit faulendem Urin gemischt. Das Nitrat verschwand allmählich, und die Flüssigkeit füllte sich mit mikroskopischen Organismen. Durch successive Kulturen wurde die Reduktion von 0,100 g und selbst 0,200 g reinem Nitrat pro Liter bewirkt. Über diese Grenze hinaus zeigten sich die Abfallwässer nicht mehr wirksam, aber indem man statt deren Hühnerbouillon nahm, welche man mit einer verdünnten Kalilösung neutralisierte, so konnte man bis 5 p. c. Nitrat vollkommen zersetzen. Die Mikrobien, welche sich hierbei entwickeln, sind ohne Zweifel die Ursache der Denitrifikation; denn sobald man die Aussaat durch Erhitzen zerstört, oder eine Flüssigkeit wie Chloroform oder Kupfersulfat hinzusetzt, bleibt die Lösung klar und das Nitrat unverändert. Die Organismen, um die es sich hier handelt, sind Anaerobien, welche in Berührung mit viel Luft nicht mehr funktionieren oder in ihrer Wirkung wenigstens bedeutend herabsinken. Die günstigste Temperatur ist 35—40°. Die Gegenwart organischer Substanzen ist nötig, doch zeigen sich diese nicht alle gleich wirksam. Es wurden versucht: Olivenöl, Mandelöl, Glycerin, Glykol, Zucker, Alkohole der Fettreihe, Tartrate etc. und hierunter gaben der Zucker, der gewöhnliche Alkohol und besonders der Propylalkohol die besten Resultate. Es genügt, 3 oder 4 Tropfen des letzteren zu 100 ccm einer Flüssigkeit, bei der die Denitrifikation unterbrochen ist, hinzuzusetzen, um dieselbe von neuem hervorzubringen. Die fetten Öle werden rasch verseift. Ein besonderes Interesse knüpft sich an die Phenylsäure und Salicylsäure. Wurden diese in antiseptischen Dosen und selbst noch in gröſseren Quantitäten angewendet, so verhinderten sie nicht nur nicht die Weiterentwicklung der reduzierenden Mikrobien, sondern sie verschwanden selbst zugleich mit dem Nitrat, ebenso wie Zucker und Propylalkohol. Auch nach Beobachtungen von Müntz, welche dieser den Vff. mitteilte, wird das Phenol durch gewisse Organismen zerstört, selbst wenn es in einer Menge von mehreren Gramm per Liter vorhanden ist. Unter günstigen Temperatur- und anderen Bedingungen zeigt diese Zersetzung der Nitrate ganz den Verlauf einer energischen Gärung. Es bilden sich reichliche Mengen von Mikrobien, Gasblasen steigen auf, und ein dicker Schaum bedeckt die Oberfläche der Flüssigkeit. Man kann auf diese Weise in einem Tage per Liter 1 g Salpeter reduzieren. Das Gas, welches sich entwickelt, ist reiner Stickstoff, doch bleibt ein Rest desselben als Ammoniak und vielleicht auch als Amide zurück. Der Sauerstoff dient zur Bildung von Kohlensäure, welche in der Flüssigkeit als neutrales Carbonat oder Dicarbonat zurückbleibt.

Natrium-, Ammonium- und Calciumnitrat werden in derselben Weise zersetzt, wie das Kaliumnitrat. (C. r. **95.** 644—46. [9.*] Okt.)

Dehérain und **Maquenne**, *Reduktion der Nitrate in der Ackererde.* I. Die Vff. haben durch Ausführung mehrerer Versuchsreihen folgendes festgestellt. 1. Die Nitrate entwickeln, indem sie in der Ackererde reduziert werden, unter gewissen Bedingungen Stickoxydul. 2. Die Reduktion der Nitrate tritt nur dann ein, wenn groſse Mengen organische Substanzen zugegen sind. 3. Es konnte nur dann eine Reduktion beobachtet werden, wenn die Atmosphäre des Bodens absolut frei von Sauerstoff war. (C. r. **95.** 691—93. [16.*] Okt.).

II. Nachdem die Vff. in ihrer obigen Mitteilung über die Reduktion der Nitrate in der Ackererde berichtet haben, teilen sie jetzt mehrere Versuchsreihen mit, welche angestellt wurden, um die Ursache dieser Reduktion, welche in künstlichen Gemengen ziemlich schwierig von statten geht, aufzufinden. Sie sind deshalb einem ähnlichen Gedankengang gefolgt, wie die Autoren, welche über die Salpeterbildung, also über das umgekehrte Phänomen gearbeitet haben. Aus den Arbeiten von Boussingault ist seit lange bekannt, daſs gewisse Gemenge, welche auſserordentlich geeignet sind, Nitrate zu geben, unwirksam bleiben, so lange man ihnen nicht etwas Ackererde hinzufügt. Diese Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für die Arbeiten von Schlösing u. Müntz, die zu dem Resultate führten, daſs die Nitrifikation als eine wahre Gärung zu betrachten ist. Um dies zu beweisen, haben die genannten Chemiker festgestellt: 1. daſs eine Erde, welche fähig ist, Nitrate zu

geben, diese Eigenschaft verliert, sobald man sie auf 100° erhitzt; 2. daſs die Nitrifikation unter der Einwirkung von Chloroformdämpfen aufhört; 3. daſs eine durch Erhitzen sterilisierte Erde ihre Nitrifikationsfähigkeit wieder gewinnt, wenn man eine kleine Menge nitrifikationsfähige Erde hinzufügt.

Die Vff. sind bei ihren Versuchen genau so verfahren wie PASTEUR, und haben die Gegenwart und Abwesenheit der Nitrate mit Hilfe einer Lösung von Ferrosulfat nachgewiesen.

Erste Versuchsreihe. Eine Erde verliert ihre Fähigkeit, Nitrate zu reduzieren, wenn man sie erhitzt. 20 g nitrathaltige Gartenerde wurden in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 110—120° erhitzt; nach einem Monat konnten in allen Röhren noch Nitrate nachgewiesen werden, während in anderen, ebenso behandelten aber nicht erhitzten Röhren die Nitrate vollständig verschwunden waren. Man darf nicht mit zu groſsen Mengen Erde arbeiten, da es schwierig ist, dieselbe hinreichend gleichförmig zu erhitzen.

Zweite Versuchsreihe. Eine Erde verliert unter dem Einfluſs von Chloroformdämpfen ihre Fähigkeit, die Nitrate zu reduzieren. Dieselbe Erde wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Chloroform in Röhren eingeschmolzen. Nach mehreren Monaten fanden sich darin Nitrate vor, obwohl die organische Substanz teilweise oxydiert war; denn als man die Luft aus den Röhren extrahierte, fand man dieselben frei von Sauerstoff, dagegen reich an Kohlensäure.

Dritte Versuchsreihe. Erden, welche ihre Fähigkeit, Nitrate zu reduzieren, durch Einwirkung von Wärme verloren haben, gewinnen dieselbe wieder, sobald man etwas normale Erde beimischt. Erhitzte Erden, in welchen noch Nitrate existieren, wurden mit etwas normaler Erde gemischt und dann in geschlossenen Röhren der Einwirkung der Luft entzogen; nach 14 Tagen waren die Nitrate verschwunden. Es scheint, daſs das Agens, welches die Reduktion der Nitrate bewirkt, ziemlich verbreitet ist, denn es genügt mitunter, den Inhalt einer erhitzten Röhre, welcher noch Nitrate enthält, in eine andere Röhre zu schütten, um nach dem Verschlieſsen derselben die Reduktion wieder einzuleiten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung führen zu dem Gedanken, daſs die Reduktion der Nitrate auf analoge Ursachen zurückzuführen ist, wie die Bildung derselben. Das reduzierende Ferment scheint eine Anaerobie zu sein, denn die Erscheinung wurde stets nur bei Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet. Wenn man sich erinnert, daſs nach SCHLÖSING die Nitrifikation, obgleich langsam, noch vor sich geht, wenn auch die Atmosphäre sehr arm an Sauerstoff ist, während die Reduktion nur bei vollständiger Abwesenheit dieses Gases eintritt, so ist es wenig wahrscheinlich, daſs letztere in einem natürlichen Boden unter gewöhnlichen Umständen überhaupt eintritt; demnach ist anzunehmen, daſs der Stickstoffverlust, welchen der Boden oft erleidet, vielmehr auf die Bildung löslicher und durch die Wässer mit fortgeführter Nitrate, als auf die Reduktion derselben, oder auf die Entwickelung von freiem Stickstoff zurückzuführen ist. (C. r. **95**. 732—734. [23.*] Okt.).

III. In der Hoffnung, die Natur des in der Ackererde enthaltenen reduzierenden Fermentes zu bestimmen, brachten die Vff. in einem Ballon von 250 ccm Gartenerde mit einer einprozentigen Zuckerlösung und 2 g Kaliumnitrat zusammen; der Ballon wurde vollständig mit einem Gasentwickelungsrohr versehen; darauf wurde auf 35° erwärmt. Nach zehn Tagen war volle Gärung eingetreten, zahlreiche Gasblasen entwickelten sich und konnten aufgefangen werden. In der Zeit des lebhaften Ganges dieser Erscheinung konnte man in einem Tage $^1/_4$ l Gas auffangen, welches aus Kohlensäure, 8,2 p. c. Stickoxydul und 11,3 p. c. Stickstoff bestand. Nach der Entfernung der Kohlensäure betrug der Gehalt an Stickoxydul 42,3 p. c. Während dieser, im ganzen ziemlich langsam verlaufenden Gärung waren die 2 g Nitrat verschwunden. Man brachte nun in denselben Ballon eine neue Menge Zucker und Nitrat, worauf bereits am anderen Tage die Gärung von neuem begann und, sobald sie in voller Aktivität war, ein Gas von der Zusammensetzung 67,3 CO_2, 31,5 H und 1,2 N entwickelte. Das aus dem Ballon durch das Gas ausgetriebene Wasser, welches auf dem Quecksilber in der Wanne schwamm, besaſs den charakteristischen Geruch der Buttersäure. Bringt man diese Thatsache mit der Gegenwart von Wasserstoff in dem entwickelten Gas in Beziehung, so ist es wahrscheinlich, daſs das Ferment, das von VAN TIEGHEM Bacillus amylobacter genannte Buttersäureferment ist. In der That haben die Vff. bei der mikroskopischen Prüfung der Flüssigkeit zahlreiche Vibrionen gefunden, welche die Eigenschaften dieses Fermentes, insbesondere auch die, durch Jod gebläut zu werden, zeigten. Bei anderen Versuchen gelang es, die Buttersäuregärung bei der Gegenwart von Nitraten dadurch hervorzurufen, daſs man das Ferment von Blättern oder Samen nahm, welche unter Wasser der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen waren. Die gärenden Füssigkeiten, mit den Nitraten versetzt, reduzierten diese in einigen Fällen unter Entwickelung kleiner Mengen Stickoxydul, am häufigsten aber unter Entwickelung von Wasserstoff und Stickstoff, besonders dann,

wenn die Gärung stürmisch war. In gewissen Fällen trat nur Milchsäuregärung ein, aber dann fand keine Reduktion der Nitrate statt.

Es ist hiernach wahrscheinlich, daſs das reduzierende Agens, welches die Zersetzung der Nitrate in der Ackererde bewirkt, der Bacillus amylobacter ist, dessen Keime sehr verbreitet und besondert im Stallmist vorhanden sind. Der durch die Buttersäuregärung entwickelte Wasserstoff wirkt demnach in derselben Weise auf die Salpetersäure ein, wie der nascierende Wasserstoff, und es ist möglich, daſs auch andere Organismen, welche organische Substanzen unter Wasserstoffentwickelung zersetzen, sich dem Bacillus amylobacter ähnlich verhalten. (C. r. **95.** 854—56. [6.*] Nov.)

V. Marcano, *Direkte Gärung der Stärke und Mechanismus derselben.* Bei der Bereitung der Chicha (S. 641) wird der Mais zuerst 4—6 Stunden in Wasser eingeweicht. Diese Operation hat weiter keinen Zweck, als die Körner weich zu machen, damit sie sich leicht zerstampfen lassen. Selbst wenn man annehmen wollte, daſs sich hierbei während der relativ kurzen Zeit ein diastatisches Ferment bildete, so genügt doch die Bemerkung, daſs der Teig nachher gekocht wird, wodurch offenbar die Diastase ihre Wirkung verlieren muſs. Um aber eine etwaige Annahme dieser Art vollständig auszuschlieſsen, hat der Vf. folgenden Versuch gemacht. Trockner Mais, von der Epidermis befreit, wurde so fein als möglich gepulvert, $^1/_4$ Stunde lang mit Wasser gekocht und dann in groſsen, mit Papier verschlossenen Flaschen sich selbst überlassen. Die Gärung trat sofort ein unter Bildung einer stark alkoholischen Flüssigkeit. Auf diese Weise wurde die Chicha ohne vorhergehende Einweichung der Maiskörner gewonnen, also unter völligem Ausschlusse irgend einer mit der Keimung verbundenen Wirkung. Sobald die Gärung durch den Einfluſs des entstandenen Alkohols langsamer wurde, konnte man sie von neuem wieder hervorrufen, indem man die Flüssigkeit dekantierte und Wasser, in welchem geringe Mengen Mineralsalze aufgelöst waren, darüber goſs. Hiernach ist es klar, daſs die Stärke sich direkt durch den Einfluſs der bereits beschriebenen Vibrionen in Zucker und Dextrin, und darauf in Alkohol verwandeln kann, ohne daſs die Mitwirkung eines in vegetabilischen Zellen enthaltenen Fermentes nötig ist. Es blieb indes noch zu untersuchen, ob die Wirkung der die Gärung veranlassenden Mikrobie vielleicht durch Bildung einer Diastase veranlaſst oder unterstützt wird. Zu diesem Zwecke muſste ein antiseptisches Mittel gesucht werden, durch welches die Wirkung des Mikroorganismus in einem gegebenen Moment aufgehoben, die der Diastase aber nicht beeinträchtigt wurde. Salicylsäure, welche die Bewegungen der Vibrionen fast augenblicklich aufhebt, konnte nicht benutzt werden, weil sie ebenfalls die des löslichen Fermentes vernichtet; dagegen erwies sich Chloroform als zweckdienlich. Die Versuche, auf deren Einzelheiten zu verweisen ist, haben ergeben, daſs die bei dieser Gärung auftretende Diastase ein Produkt der Lebensthätigkeit der Vibrionen ist. (C. r. **95.** 856—59. [6.*] Nov.)

A. Etard und **L. Olivier,** Über die *Reduktion der Sulfate durch lebende Wesen.* (C. r. **95.** 846—49. [6.*] Nov.)

Al. Jandous, *Bestandteile der Epheufrucht.* Das Fruchtfleisch enthält auſser Wasser (70 p. c.) einen dunkelroten Farbstoff, der in Alkohol und in Wasser löslich ist, sich mit Ammoniak grünlich, mit Salzsäure lichtrot färbt; ferner Traubenzucker, eine harzartige Substanz von grünlichgelber Farbe, anfänglich süſslichem, später scharfem und bitterem Geschmacke, die mit Salzsäure eine schön grüne Färbung annimmt; endlich Gummi, Eiweiſs- und Mineralstoffe. Der Samen enthält ein fettes Öl, eine eigentümliche, herb und kratzend schmeckende Substanz, die sich wenig in Wasser löst, Bleiacetat, schwach auch Leimlösung fällt und mit Eisenchlorid sich grün färbt; endlich noch Eiweiſs und mineralische Stoffe. Der harzartigen Substanz des Fruchtfleisches oder der herben Substanz der Samen ist Vf. geneigt, die giftige Wirkung der Epheufrüchte zuzuschreiben. (Casop. cesk. lékárn. **1.** 101. Okt. Prag.)

H. Leplay, *Untersuchungen über die weiſse schlesische Zuckerrübe.* (C. r. **95.** 760 bis 763 und 851—54. [30.*] Okt. und [6.*] Nov. und 893—95. [13.*] Nov.)

A. v. Liebenberg, Über die *Rolle des Kalkes bei der Keimung der Samen.* Als Endpunkt des Keimprozesses von Samen hat man gewöhnlich jenen Moment angesehen, in welchem das junge Pflänzchen im stande ist, zu assimilieren, und hatte man dabei vorzüglich die Assimilation von Kohlensäure mittels der ersten grünen Blätter im Auge. Wann die Aufnahme von Aschenbestandteilen aus dem Boden durch die Wurzeln der Keimpflanze, ob schon vor oder nach der Entwickelung der ersten Blätter stattfinde, und ob und welche Vorteile ebenfalls mit einer solchen Nährstoffaufnahme für das Pflänzchen verbunden sind, darüber liegen Erfahrungen nicht vor. Man nahm schlechtweg an, daſs solange Reservestoffe überhaupt noch im Samen nachweisbar sind, die Pflänzchen ausschlieſslich auf Kosten dieser sich entwickeln können, was zur Voraussetzung hat, daſs in den Reservestoffen eines Samen die einzelnen Nährstoffe in einem solchen Verhältnisse zu einander stehen, daſs bei dem Verbrauche des einen auch alle anderen erschöpft sind.

Diese Annahme war auf ihre Richtigkeit zu prüfen, und den ersten Schritt dazu that J. Böhm in seiner Untersuchung über den vegetabilischen Nährwert der Kalksalze (**76.** 250, 265).

Er stellte sich folgende zwei Fragen: 1. Sind mineralische Nährstoffe für die Keimpflanze, solange diese auf Kosten der Reservenahrung lebt, überhaupt notwendig? 2. Ist das Mengenverhältnis der organischen und unorganischen Reservenahrung in anbetracht der sicher wohl nur einseitigen Abhängigkeit ein sich völlig deckender, um alle vorhandene Stärke u. s. w. zum Aufbau von Keimorganen zu verwenden?

Böhm experimentierte mit Phaseolus multiflorus und gelangte zu dem interssanten Ergebnis, daſs die Keimpflanzen durch Erschlaffung und Verschrumpfung des Stengels unterhalb der Endknospe vor dem völligen Verbrauche der organischen Reservenahrung absterben, wenn ihnen nicht auf irgend eine Weise Kalk zugeführt wird. Die Keimlinge von Phaseolus multiflorus können also die Reservestoffe nur soweit zum Aufbau ihres Körpers verwenden, als Kalk in ihnen vorhanden ist, es muſs diesen das Pflänzchen von auſsen aufnehmen können, um weiter zu wachsen.

Weiter folgerte Böhm, daſs der Kalk bei der Umbildung organischer Baustoffe in Formbestandteile des Pflanzenleibes eine ebenso wichtige Rolle spiele, wie bei der Knochenbildung, indem ihm bei der Bildung der Zellwand die Funktion zukomme, das Skelet derselben zu liefern. Ferner sollte der Kalk auch eine Rolle spielen beim Transporte der Stärke aus den Reservekammern zu den natürlichen Verbrauchsstätten, so daſs beim Kalkmangel eine Stockung im Stärketransport, eine Ansammlung der Stärke in den unteren Internodien und Fehlen in den oberen eintritt.

Diese Untersuchungen sind in der letzten Zeit von Raumer und Kellermann wiederholt worden, und zwar gleichfalls nur mit dem Samen von Phaseolus multiflorus. Sie kamen im wesentlichen zu den schon von Böhm gefundenen Resultaten, glaubten aber zu der Ansicht neigen zu müssen, daſs der Kalk nicht den Transport der Stärke zu vermitteln, sondern eine Rolle zu spielen habe bei der Umsetzung der Reserve-, resp. Assimilationsstoffe in Baustoffe, der Stärke in Cellulose.

Mit der Erforschung dieser Verhältnisse ist auch der Vf. seit längerer Zeit beschäftigt, der seiner Untersuchung eine breitere Basis gab, indem er die Beantwortung folgender Fragen sich zur Aufgabe machte: Sind die bisher gemachten Beobachtungen bei Phaseolus multiflorus richtig? Tritt der Fall, daſs eine Kalkzufuhr den Keimpflanzen zum Verbrauche der Reservestoffe notwendig ist, auch bei anderen Pflanzen ein? Ist nicht vielleicht neben dem Kalke eine Zufuhr anderer Mineralstoffe für die Keimpflanzen von Nutzen? Welche Aufgabe fällt dem Kalke beim Wachstum der Pflanze zu?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden die Versuche mittels der, wie Vorversuche zeigten, allein praktischen Wasserkulturen in folgender Weise ausgeführt. Die benutzten Glasgefäſse waren mehrfach gebrauchte und wurden noch einige Tage in Wasser gekocht, um die Möglichkeit einer Lösung der Glaswand thunlichst herabzusetzen; über dieselben wurde Tüll gespannt, der mit Salzsäure ausgewaschen war. Die Samen wurden durch 24 Stunden in destilliertem Wasser eingequollen, dann in den Keimapparat, und von da die Keimlinge, wenn die Würzelchen 10 bis 20 mm lang waren, auf das Netz der mit Wasser oder einer Lösung gefüllten Gefäſse gebracht. Die Keimpflänzchen wurden kultiviert in destilliertem Wasser, in Wasser aus der Wiener Hochquellenleitung, in der Knop'schen Nährstofflösung (0,456 p. m. KNO_3; 0,270 p. m. $MgSO_4$; 0,740 p. m. $Ca(NO_3)_2$; 0,533 p. m. $HKPO_4$), in derselben Lösung mit Hinweglassung des Kalkes und endlich in Lösungen, in denen die Nährsalze einzeln in derselben Konzentration, wie sie sich in der kompletten Nährstofflösung fanden, gelöst waren. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Reinheit der Salze und des destillierten Wassers gelegt, namentlich in betreff der Abwesenheit des Kalkes. Die Kultur der Pflanzen geschah zum gröſsten Teile im dunklen Raume, um die Assimilation auszuschlieſsen, einzelne Versuche wurden der Kontrolle wegen auch im Lichte angestellt. Von Zeit zu Zeit wurden das destillierte Wasser und die Lösungen gewechselt.

Die Versuche selbst, welche, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, eine groſse Anzahl verschiedener Pflanzen umfaſst, sind vom Vf. in seiner Abhandlung ausführlich beschrieben; sie führten zu dem Ergebnis, daſs die untersuchten Pflanzen sich in bezug auf ihr Verhalten zur Ab- oder Anwesenheit des Kalkes und der anderen Nährstoffe in folgender Weise gruppieren:

1. Eine Zufuhr von Kalk ist bei der Keimung, wenn die Reservestoffe verbraucht werden sollen, absolut notwendig bei: Phaseolus multiflorus, Phaseolus vulgaris, Pisum sativum, Vicia sativa, Ervum Lens, Ervum Ervilia, Medicago sativa, Ricinus africanus, Soja hispida, Cucurbita Pepo, Cucumis sativus, Brassica oleracea, Cannabis sativa, Helianthus annuus, Zea Mays.

2. Eine Zufuhr von Kalk ist nicht notwendig bei: Brassica napus oleifera, Sinapis

alba, Papaver somniferum, Carum Carvi; sie ist aber vorteilhaft bei: Polygonum fagopyrum, Linum usitatissimum.

3. Sämtliche Nährstoffe sind für die Entwickelung der Keimlinge vorteilhaft bei: Polygonum fagopyrum, Brassica oleracea, Brassica napus oleifera, Ricinus africanus, Cucurbita Pepo, Sinapis alba, Papaver somniferum, Helianthus annuus, Zea Mays, Carum Carvi.

4. Nährstoffe befördern die Entwickelung der Keimlinge auch wenn Kalk fehlt, durch eine kurze Zeit bei Polygonum fagopyrum und Zea Mays.

5. Neben Kalk sind ein oder mehrere Nährstoffe dem Keimlinge, zum Zwecke des Verbrauches der Reservestoffe zuzuführen bei Medicago sativa.

Wenn somit auch durch die Versuche konstatiert war, daſs einer Anzahl von Pflanzen bei der Keimung Kalk zugeführt werden muſs, damit sie nicht vor dem Verbrauche der Reservestoffe zu Grunde gehen, so war noch nicht erwiesen, daſs die Kalkzufuhr zur Ernährung der jungen Pflanze notwendig sei; es konnten die kalkfreien Lösungen eine schädliche Wirkung auf die Pflänzchen, z. B. auf ihre Wurzeln ausüben, die durch die Anwesenheit des Kalkes aufgehoben würde. Gegen diese letztere Möglichkeit spricht aber zunächst die Beobachtung, daſs in den verschiedenen kalkfreien Flüssigkeiten wohl die Wurzelbildung mehr oder weniger stark beeinträchtigt war, hingegen die Stengel bis zum Absterben im allgemeinen durchschnittlich dieselbe Höhe erreicht hatten. Hieraus darf geschlossen werden, daſs, wenn auch eine Schädigung der Wurzeln vorlag, das Absterben vor dem Verbrauche der Reservestoffe nur durch den Mangel des Kalkes als Nährstoffes hervorgerufen wurde. Der in den Samen vorhandene, in der Menge mehr oder minder schwankende Kalk wurde verbraucht, und dann gingen die Pflanzen entsprechend der annähernden Gleichheit der Kalkmenge bei ziemlich gleicher Entwickelung zu Grunde.

Zur weiteren Stütze der Ansicht, daſs der schädliche Einfluſs der kalkfreien Flüssigkeiten nicht in der Schädigung der Wurzeln begründet sei, wurde durch vergleichende Versuche gezeigt, daſs in stark kalkhaltigen Lösungen die partielle Plasmolyse der Wurzeln ebenso oft und stark auftrat, wie in den kalkfreien. Es wurden in anderen Versuchen den Keimlingen beim Beginne der Keimung die Wurzeln abgeschnitten und auch weiter die Wurzelbildung verhindert; gleichwohl entwickelten sich die Pflanzen gut weiter und starben in den kalkfreien Lösungen wie gewöhnlich ab, während sie in den kalkhaltigen wuchsen, bis die Reservestoffe vollkommen verbraucht waren. Wenn man ferner Samen durch einige Zeit in Hochquellenwasser oder in eine Lösung von Kalknitrat legte und sie dann zur Keimung in destilliertes Wasser brachte, so entstanden viel kräftigere Pflanzen, und die Reservestoffe wurden mehr erschöpft, als wenn dies Einquellen vorher nicht stattgefunden. Die gleiche Wirkung wurde erzielt, wenn man die Keimlinge während kurzer Zeit aus der kalkfreien in kalkhaltige Flüssigkeit brachte, um sie dann wieder in die erstere zurückzubringen.... Endlich zeigt eine Zusammenstellung der Zahlen, welche die Zusammensetzung der Trockensubstanz der Samen und der oberirdischen Teile von Pflanzen nach E. Wolff ausdrücken, daſs im allgemeinen die Samen jener Pflanzen, denen Kalk bei der Keimung nicht zugeführt zu werden braucht, kalkreicher sind, als die der anderen kalkbedürftigen Arten.

Nach all dem mitgeteilten ist, soviel Vf. glaubt, als sicher festgestellt anzusehen, daſs wir eine ziemlich groſse Zahl von Pflanzen besitzen, deren Samen in der Weise unvollständig zusammengesetzt sind, daſs der Kalk nicht in genügender Menge vorhanden ist, um einen Verbrauch der Reservestoffe zu bewirken, daſs somit, wenn eine Zufuhr von Kalk nicht von auſsen stattfindet, ziemlich bald nach dem Beginne der Keimung und lange vor dem Verbrauche der Reservestoffe das Maſs der Entwickelung einer Pflanze gegeben ist durch die Menge des im Samen enthaltenen Kalkes.

Im Momente des Absterbens der Pflanze ist aber noch nicht aller Kalk der Reservestoffe verbraucht, man findet in den Kotyledonen noch nicht unbedeutende Mengen desselben; dieser ist aber zweifellos in solcher Form vorhanden, daſs er nur ganz allmählich in Lösung gebracht und zum Aufbau verbraucht werden kann, und diese geringe Menge reicht dann nicht mehr aus zur Erhaltung der Pflanze.

An das bisher angeführte schloſs sich nun naturgemäſs die Frage, zu welcher Thätigkeit im Pflanzenkörper der Kalk notwendig sei. Es ist eingangs angeführt, welche Ansichten Böhm und seine Nachfolger in dieser Beziehung aufgestellt hatten. Vf. prüfte zunächst die Angabe, daſs der Kalk den Transport der Stärke vermittelte, und daſs bei seinem Fehlen Stärkestockungen auftreten, und fand in überzeugendster Weise bei Ricinuspflanzen, daſs eine solche Stockung bei Kalkmangel nicht vorhanden sei, daſs die auf Phaseolusbeobachtungen gestützte, gegenteilige Ansicht vielmehr durch Unregelmäſsigkeiten, welche gerade diese Pflanze in der betreffenden Beziehung darbietet, bedingt sei.

Über die weitere Ansicht, daſs der Kalk zur Bildung des Skeletts der Zellwand notwendig sei, oder daſs er die Umwandlung der Stärke in Cellulose vermittele, konnten die

Versuche des Vf.'s bisher keine positive Entscheidung liefern. Er konnte nur den für weitere Untersuchungen interessanten Nachweis führen, dafs beim Absterben der Pflanze der Kalkmangel an jener Stelle eintritt, wo das Absterben erfolgt, so dafs man durch vorsichtiges Bepinseln dieser Stellen mit schwacher Kalklösung das Absterben hinhalten konnte, bis alle Reservestoffe aufgebraucht waren. Weiter konstatierten diese Versuche, dafs das Absterben bei allen untersuchten Pflanzen an der Stelle des stärksten Wachstums beginnt, dort wo die gröfste Streckung der Zellen vor sich geht, „so dafs der Kalk jedenfalls notwendig ist zum Aufbau, resp. zur Streckung der Zellen." Der Umstand, dafs die Zellwand viel Kalk enthält, spricht zu gunsten der Beteiligung des Kalkes an dem Aufbau der Zellwand; eine Reihe von Erscheinungen beim Absterben in der kalkfreien Flüssigkeit veranlassen jedoch den Vf., die Vermutung auszusprechen, dafs der Kalk notwendig sei für die Bildung des Protoplasmas; eine Entscheidung werden aber erst weitere Untersuchungen herbeizuführen im stande sein. (Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. I. Abt. **84**. 405; Ntf. **15**. 419—21. 4. Nov.)

Farsky, *Chlor als Pflanzennahrung*. Das Chlor ist als Pflanzennahrung sehr wichtig. Allem Anscheine nach übertrifft KCl seinem Nährwerte nach KNO_3, sobald es nicht ein bestimmtes Mafs überschreitet. Bei zu viel KCl nimmt die Chlorophyllmenge ab, die Pflanzen reifen früher, und Oxalsäure nimmt zu. Überhaupt ist der Effekt der, als würde Salzsäure einwirken. (Anzeiger der böhm. Naturf. Vers. 61. Mai).

P. Grigorjeff, *Neue Fundstätten mineralischen Düngers*. In vielen Gebieten Rufslands (ein grofser Teil des moskauer Beckens, bei Simbirsk, nächst der Syzrana, auf Nowaja Zemlja etc.) breitet sich in grofser Mächtigkeit die sog. Aucella-Schicht aus. Vf. untersuchte die grünen Sandsteine und Sande dieser Schicht von vier Orten der Rjazanschen Gubernie und fand, dafs der Cement dieser Sandsteine (aufser wenig Thon), der aus phosphorsaurem Kalke, kohlensaurem Kalke und Brauneisenstein besteht, über 50 p. c. (57,91—62,59) ausmacht; beim Sande beträgt er 18,03—27,04 p. c. Der Hauptbestandteil von dreien dieser Sandsteine ist phosphorsaurer Kalk (47,13—50,41 p. c.); er macht 75,49 bis 86,63 p. c. des Cements aus. Zweiter Hauptbestandteil ist Glaukonit (19,18—24,96 p. c.); vielweniger und pro 5,2—14,5 p. c. betragen Quarzkörner. Im Sande machen die Glaukonitkörner die Hauptmasse aus (40,12—42,23 p. c.) Vf. hält das besprochene Material als Düngmittel für sehr wertvoll, namentlich den Sandstein, den er als „Glakonitrischen Phosphorit" bezeichnet. Derselbe stelle eine glückliche Kombination vor von phosphorsaurem Kalk (an 50 p. c.) mit leicht zersetzbarem an 8 p. c. Kali enthaltendem Silicat. Dabei ist das Material sehr leicht zerreiblich. Was die Ergiebigkeit der Fundstätten betrifft, hält diese Vf. bei der grofsen Ausdehnung derselben für unübertroffen. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14**. I. 310—23. Okt. [Sept. 1881]. Chem. Labor. der Peters. Akad.).

P. Marguerite-Delacharlonny, *Fabrikation von Blutdünger*. Von den hierzu üblichen Methoden giebt die unter Anwendung von Eisenvitriol relativ die besten Resultate, obgleich ihr immer noch manche Unbequemlichkeiten anhaften. Der Vf. hat gefunden, dafs letztere wegfallen, wenn man ein saures Sulfat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 4 SO_3$ anwendet. Durch dieses läfst sich leicht die Hälfte des Wassers aus dem Blute eliminieren, wodurch die Kosten der Eindampfung verringert werden. Das saure Eisensalz läfst sich leicht in wasserhaltigem Zustand von der Formel Fe_2O_3 4 SO_3, 12 HO erhalten, wenn man Eisenvitriol wie gewöhnlich durch Salpetersäure oxydiert und dabei soviel Schwefelsäure zusetzt, als der obigen Formel entspricht. Die konzentrierte Lösung erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche sich leicht in Stücke zerschlagen läfst. Man stellt daraus eine Lösung von 45° B her und versetzt einen Liter frisches Blut mit 45 ccm dieser Lösung, wodurch sich bald eine elastische teigige Masse bildet, die sich wie Thon kneten läfst. Schon nach einigen Stunden sondert sich ein beträchtlicher Teil Wasser ab, welcher nach einigen Tagen etwa die Hälfte des ganzen Wassers beträgt. Die rückständige Masse ist leicht zerreiblich und läfst sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch Auspressen oder durch Erwärmen in einem Trockenschrank völlig austrocknen. Das erstere ist vorteilhafter. (C. r. **95**. 841—43. [6.*] Nov.).

R. N. Musgrave, Über *das Vorkommen von Nitriten im Speichel*. Es ist bereits durch Schönbein nachgewiesen worden, dafs der Speichel mitunter, wenn auch nicht immer, die Reaktion auf Nitrite giebt. Der Vf. hat neue Versuche hierüber ausgeführt, wozu er sich des Reagens von Griefs (Sulfanilsäure und salzsaures Naphtylamin) bediente. Der Speichel von zwölf Personen wurde untersucht. Die quantitative Bestimmung ergab einen Gehalt zwischen 0,8 bis 2,0 Teilen Stickstoff (in Form von Nitrit) in Millionen Teilen Speichel. Die Zusammensetzung schwankte bei ein und derselben Person an verschiedenen Tagen und auch an ein und demselben Tage je nachdem die Prüfung vor oder nach einer Mahlzeit vorgenommen wurde. Bei einer Person wurde an einem Tage vor dem Frühstück 0,0, nach dem Frühstück (10—11 Uhr vormittags) 2,2 und 4 Stunden später 1,3 gefunden, an einem anderen Tage vor dem Frühstück 0,7, nach dem Früh-

stück 1,6; bei einer anderen Person vor dem Frühstück 0,0, nachher 0,8. (Chem. N. 46. 217. 10. Nov. Univ. of. Virg.).

C. **Binz**, Über *das Verhalten von Blut und Ozon zu einander*. In der Physiologie gilt die Ansicht, schon „Spuren" von Ozon ins Blut eingeleitet, schädigten dasselbe durch Bildung von Methämoglobin, und umgekehrt werde Ozon unter allen Umständen in Berührung mit Blut auf das rascheste und vollständigste zerlegt. Man hat aus dieser Grundanschauung nach verschiedenen Seiten hin Schlüsse gezogen.

Vf. hat gefunden und es in einer langen Versuchsreihe (Berliner klin. Wochenschr. 1882, No. 1, 2 und 43) durchgearbeitet, daſs ozonisierte reine Luft in ihrer Wirkung auf den Menschen ganz dem Stickoxydul ähnlich ist. Sie erzeugt bei Personen, deren wenig reizbare Luftwege ein genügendes Einatmen erlauben, kurze unangenehme Erregung, Schläfrigkeit und rasch vorübergehenden Schlaf. Bei diesen Versuchen muſste natürlich die Toleranz des Blutes für das Ozon einer Prüfung unterworfen werden. Da Vf. diese Seite des Gegenstandes nicht weiter zu verfolgen gedenkt, so giebt er kurz wieder, was er davon gesehen hatte. Bemerkt sei noch, daſs er sich nur der stillen Entladungen zum Ozonisieren der Luft bediente, und daſs Prüfungen auf Stickstoffoxyde deren Nichtvorhandensein in dem von ihm verwendeten Gase ergeben hatten.

I. *Defibriniertes Blut* vom Kalb oder Hammel kann in der Quantität 400—500 ccm mindestens eine Stunde lang anhaltend von einem ozonisierten Luftstrom durchzogen werden, der soviel Ozon enthält, daſs er in der nämlichen Zeit die Kautschukverbindungen des Apparates einige Male durchlöchert, und daſs er, unverdünnt eingeatmet, schon in der ersten halben Minute die heftigste Reizung im Halse und auf der Brust macht, ohne an dem Blute irgend etwas von dessen äuſserem Ansehen oder von dessen spektroskopischem oder mikroskopischem Verhalten zu ändern. Nur die Alkalescenz, geprüft nach dem Verfahren von Zuntz, nimmt mehr ab, als bei der danebenstehenden mit gewöhnlicher Luft geschüttelten Kontrolle. Es scheint offenbar, daſs das Ozon sich zuerst an die gelösten organischen Verbindungen des Blutes heranmacht, ehe es, bei weiter dauerndem Durchgeleitetwerden durch jene genannte gröſsere Blutportion, die geformten Träger des Farbstoffs angreift. Überläſst man das ozonisierte Präparat sich selbst, so tritt es rascher in die bekannten Veränderungen des auſserhalb des Körpers verweilenden Blutes ein.

Nimmt man für den nämlichen Strom ozonisierter Luft eine kleine Quantität Blut, etwa von 5—30 ccm, so wird dieses zu Anfang hellrot, bald immer dunkler, sieht am Ende einer Stunde stark reduziertem Blute ähnlich, ändert aber, mit Luft geschüttelt, die Farbe nicht. Im Spektrum noch schwache, aber unverkennbare Oxystreifen, die erst am folgenden Tage von dem Methämoglobinstreifen begleitet sind, d. h. von dem Streifen, der an der nämlichen Stelle liegt, wo bei normalem Blute ihn auch Chlorkalk oder Jod machen, etwas rechts von einem anderen, den man mit Phosphorsäure oder Essigsäure bekommt. Mikroskopisch sind keine Trümmer von roten Körperchen zu gewahren, dagegen sind dieselben alle aufgebläht, ohne Delle, anscheinend kugelig, so wie die Fig. e. bei Rollett in Hermann's Handb. d. Physiologie IV. S. 16, wo die Entladungsschläge der Leidener Flasche die Veränderung bewirkt haben. Von den Formen b—d ist keine vorhanden.

II. Unverändertes Blut, 30 ccm direkt aus der Carotis eines Hundes in einen Behälter gelassen, der mit ebensoviel 0,7 proz. Kochsalzlösung beschickt war, durch welche die ozonisierte Luft bereits hindurchstrich. Es bot die nach 90 Minuten herausgenommene Probe folgendes dar: Das Blut ist ungeronnen, dunkel, aber noch rot, und zeigt noch kräftige Oxystreifen; die Körperchen haben ihre Delle verloren. Weiteres Durchleiten noch einige Stunden macht das Blut dunkel wie Melassesirup, mit Wasser verdünnt rotbraun. Schwache Oxystreifen, Absorption des Spektrums rechts davon, deutlicher Methämoglobinstreifen. Die Blutschicht an der Wand des Gefäſses, die nicht von den Gasblasen unmittelbar berührt worden war, zeigte sich rot und derb geronnen. Am folgenden Morgen sind die Körperchen verschwunden, das Methämoglobin hat sehr zugenommen. Eine Probe des Blutes in verschlossenem Glase im Zimmer aufbewahrt, ist noch nach einigen Wochen ohne den geringsten fauligen Geruch.

Von diesen Ergebnissen gehen uns natürlich die am meisten an, welche sich auf diejenigen Mengenverhältnisse beziehen, die denen im Leben am nächsten stehen. Den zuerst erwähnten negativen Befunden entsprechend, fand sich denn auch im Blute frisch getöteter Tiere, welche Vf. mehrere Stunden lang bis zur vollen Schlaftrunkenheit in der ozonisierten Luft gehalten hatte (vergl. die erste Abhandlung), niemals etwas, was nach Veränderung der roten Blutkörperchen aussah.

III. Sauerstoffhämoglobin, das in schönen Krystallen aus Pferdeblut bereitet war, erwies sich der ozonisierten Luft gegenüber viel weniger widerstandsfähig, als das Blut, aber doch widerstandsfähiger, als man erwartet hatte. Eine sehr verdünnte Lösung davon in Wasser, bei der nämlichen Ozonstärke wie früher, mit dem ozonisierten Luftstrome be-

handelt, gebrauchte in fünf Versuchen doch kein Mal lich anfing, trübe und bräunlich zu werden. Von d schied sich später in eine schwach sauer reagierende schmutzig grauen faserigen Eiweifsstoff. Anfängliche verzögerte die Zersetzung des Hämoglobins offenbar.

IV. Partielles Bestehenbleiben des Ozons im Blut 45 Minuten lang durch direktes Eindrücken der ozon schicht mit dem dichten Schaum ist 15 cm hoch un so erhalten. Bei jedem Platzen der Blasen riecht m sehr feinem Jodkaliumkleisterpapier gegen 20 Seku besser im späteren Gange des Versuches als zu Anfa rötlich und blau.

Gleiches Blut in einen 300 ccm haltendem Cylin einer bis auf den Boden reichenden Röhre ebenso be die Bläuung des Papiers nicht so rasch zu erreichen platzenden Blasen ist von Anfang an deutlich.

Ganz dieselbe Anordnung mit demselben Ergebni Luft in den Cylinder wird diesmal 60 Minuten lang suches, da der gröfste Teil des Blutes bereits als Sc war, wurde festgestellt, wie lange die neugebildeten I kommen und zu platzen: es war etwas über eine Min in ihnen eingeschlossen und war doch oben durch d Jodkaliumkleisterpapiers kennbar, besonders wenn die gehalten und dann mit Wasser angespritzt wurde.

In beiden Fällen traten beim Platzen der Blasen a von anderen als Wasserstoffsuperoxyd beschrieben w besonders im späteren Gange des Versuches, verschwa ihrem Austritt und wurden durch wiederholte Kontro zukommend erkannt. Im letzterwähnten Versuche w Blutes wieder untersucht. Sie zeigte eine starke Abna Rest des Blutes war zum Schlusse dunkler, liefs sich hatte nur kugelige Körperchen und bräunte sich in den behandeltes Blut.

Es ergab sich demnach als Hauptsache dieses:

1. Mäfsige, aber bereits nicht mehr atembare Me etwa ein halbes Liter Blnt eingeleitet, sind mindeste erkennbaren Einflufs auf die roten Körperchen. Nur sehr geringe, oder die Dauer der Ozoneinwirkung eine allmählich Gestalt und Farbstoff der Blutkörperchen.

2. Beim Hindurchgehen ozonisierter Luft durch I versehrt bleiben.

Damit wäre die bisherige, stets nur in allgemein allgemeinen verneint; es erübrigt nun doch, die spez den Prozentsatz des Ozons in der von ihm benutzten handlichen und, wie es scheint, fehlerfreien Methode ein gemessenes Volum davon mit reinem Quecksilber, des sämtlichen Ozons sogleich mit einem Häutchen dünnter Essigsäure aufgenommen, mit Salz- und etw Schwefelwasserstoff in Schwefelquecksilber übergeführ Daraus berechnet sich leicht das Gewicht des zur Oxy stoffs in jenem Volum Luft. Die weitere Prüfung und sich Vf. vor. (Med. C.-Bl. **20.** 721—25. 14. Okt.).

M. Hoffmann, Über die *Verdaulichkeit des Caseïn* von Lab fiel sowohl aus roher, wie aus solcher Milch erwärmt war, das Caseïn stets in kompakten Massen Lablösung, sowie das vorangegangene Erhitzen der Mil Gerinnung, änderte dagegen nicht die Form derselben. oder zwei Stunden (entsprechend dem BECKER'schen auf 70° erhitzt, so trat feinflockige Gerinnung ein. U BECKER'scher Milch war nicht zu bemerken. Ebenso bei Zusatz von Verdauungssalzsäure.

Bei Verdauungsversuchen mit künstlichem Magen bildeten Peptons kolorimetrisch ermittelt wurde, bilde Pepton, wie aus roher und anscheinend aus BECKER'sc

Im Anschlufs daran hat Vf. das BECKER'scher Verfahren der zweistündigen Erhitzung der Milch auf 55—70° untersucht, welches der Milch u. a. gröfsere Haltbarkeit verleihen soll. Die Resultate waren weit ungünstiger, als die, welche Referent, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt ist, im Sommer erhalten hatte. Die Haltbarkeit der erhitzten Milch war auf wenige Tage beschränkt, die Milch wurde dann zwar nicht sauer, aber sie zersetzte sich unter fauligem Geruch. Durch die Erhitzung auf 70° scheint also das Milchsäureferment zerstört zu werden, nicht aber die sonst in der Milch enthaltenen, resp. von aufsen hineingelangten Keime zu vernichten, welche das Verderben derselben bewirken. (Diss. Berlin 1881; Med. C.-Bl. **20.** 759—60. 21. Okt.)

A. Teegarten, Über *bulgarisches Opium.* (Pharm. Ztschr. f. Rufsl. **21.** 747—52. 3. Okt. [Juli.] Sophia.)

Hermann Werner, Über den *Stärkemehlgehalt der Radix Belladonnae.* (Arch. Pharm. [3.] **20.** 652—54. Ende Sept. [Juli.] Breslau.)

M. C. Traub, *Zur Kenntnis eines englischen Methylenchlorides.* Nach RICHARDSON ist das Methylenchlorid dem Chloroform vorzuziehen, eine Angabe, welche zwar von anderen Ärzten nicht bestätigt wurde, aber doch die mehrfache Verwendung des Methylenchlorides veranlafst hat. Vf. untersuchte nun ein derartiges englisches Präparat von ROBBINSON und Co. in London, welches als Bichloride of Methylene, CH_2Cl_2, in den Handel gebracht wird. Es ergab sich, dafs das ROBBINSON'sche Methylenchlorid mit einem Präparate der Formel CH_2Cl_2 nichts als den Namen gemein hat, dafs es als nichts anderes zu betrachten ist, denn als Chloroform, welches durch Alkoholzusatz auf ein dem Methylenchlorid nahekommendes spezifisches Gewicht gebracht wurde. (Pharm. Centralh. **23.** 401—2. Aug.)

Die Thermodynamik chemischer Vorgänge,

von

H. HELMHOLTZ.

Bearbeitet von FR. NIEMÖLLER.

III.

In folgendem soll der Zusammenhang zwischen der ganzen Energie, der freien Energie und der Entropie eines Körpers angegeben und gezeigt werden, dafs, wenn die freie Energie für eine Reihe von Temperaturen experimentell bestimmt ist, sowohl die ganze Energie, als auch die Entropie aus derselben berechnet werden können.

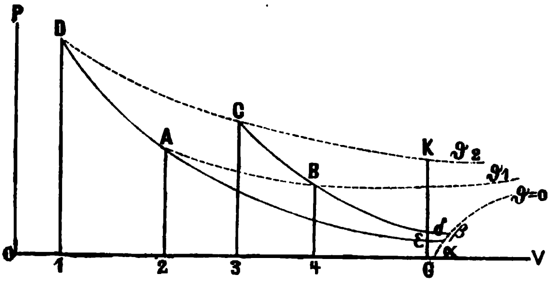
Um bei der Herleitung dieser Beziehungen höhere Rechnung zu vermeiden, soll in folgendem die graphische Methode angewendet werden; wir nehmen deshalb an, dafs der Zustand eines Körpers nur durch zwei unabhängige Gröfsen bestimmt sei, wie es bei einem vollkommenen Gase der Fall ist, wo der Zustand der Gewichtseinheit genau bestimmt ist durch Angabe des Volums und der Temperatur. (Der Druck ist ja von diesen Gröfsen abhängig).

Wir nennen einen *adiabatischen* oder *isenthropischen* Übergang eines Körpers von einem Zustande in einen anderen einen solchen, bei welchem der Körper während des Überganges mit der Umgebung keine Wärme austauscht und die Zustandsänderung so langsam geschieht, dafs zu derselben Zeit im ganzen Körper dieselbe Temperatur herrscht. Ein *isothermer* Übergang bei der absoluten Temperatur ϑ sei ein solcher, bei welchem der Körper fortwährend sehr nahe die konstante Temperatur ϑ der Umgebung durch Austausch von Wärmemengen behält. Auch hier sollen durch Verlangsamung des Vorganges Temperaturunterschiede im Inneren des Körpers vermieden werden. Beide Übergänge sind dann umkehrbar.

In beistehender Figur seien auf OG die Volumina des Körpers (Gas) abgetragen, darauf senkrecht die Drucke. AB und DC seien isothermische Kurven. Eine isothermische Kurve wird folgendermafsen erhalten:

Man gebe dem Körper das Volum $O1$ und die Temperatur ϑ_2, errichte in 1 auf $O1$ ein Lot und trage darauf den zugehörigen Druck ab, gleich $1\,D$; dann lasse man den Körper bei konstanter Temperatur ϑ_2 sich ausdehnen, z. B. bis 3, den Druck $C3$ trage man auf dem in 3 errichteten Lote ab; so kann man beliebig viel Punkte der Isotherme

DC konstruieren. Die Temperatur auf der Linie AB sei $\vartheta_1 < \vartheta_2$. DA und CB seien adiabatische Kurven. Ändert der Körper seinen Zustand „längs des Weges DA“, so tauscht er mit der Umgebung keine Wärme aus.



Es habe der Körper zunächst den Anfangszustand D. Er mache folgenden Kreisprozeſs durch:

I. Er dehne sich isothermisch bis C aus bei der Temperatur ϑ_2. Dabei leistet er die äuſsere Arbeit, welche durch den Inhalt des Vierecks $DC31$ dargestellt ist.

II. Er dehne sich adiabatisch bis B aus, wobei die Temperatur von ϑ_2 auf ϑ_1 sinkt. Geleistete Arbeit $= CB43$.

III. Er werde isothermisch zusammengedrückt bei der Temperatur ϑ_1 bis A. Erlittene Arbeit $= AB42$.

IV. Er werde adiabatisch komprimiert bis zum Anfangszustande D; dabei steigt die Temperatur wieder bis ϑ_2. Erlittene Arbeit $= DA21$.

Der Überschuſs der geleisteten Arbeit des Körpers über die erlittene Arbeit wird offenbar durch den Flächeninhalt des Vierecks $ABCD$ gemessen. Da der Körper schlieſslich genau den Anfangszustand erreicht hat, so kann diese Arbeit nur auf Kosten der von auſsen an den Körper übergeführten Wärmemenge geleistet worden sein. Ein Wärmeaustausch hat nur auf den beiden Wegen DC und AB stattgefunden. Auf dem Wege DC sei die Wärmemenge Q_2 (in dynamischem Maſse) vom Körper aufgenommen und auf dem Wege AB die Wärme Q_1 abgegeben, so ist die Fläche $ABCD = Q_2 - Q_1$.

Ist $\vartheta = 0$ die (fingierte) Isotherme für den Nullpunkt der absoluten Temperatur (—273° C.), und läſst man den Körper nicht den Kreisprozeſs $DCBA$, sondern den Kreisprozeſs $DC\beta\alpha$ machen, so wird auf dem Wege $\beta\alpha$ gar keine Wärme aufgenommen (weil die Umgebung keine Wärme besitzt); demnach stellt die Fläche $DC\beta\alpha$ die aufgenommene Wärme Q_2 dar. Ebenso ist $AB\beta\alpha$ gleich Q_1 und der Unterschied beider Flächen ist gleich $ABCD = Q_2 - Q_1$. Es folgt hieraus der Satz:

Geht ein Körper längs einer Isotherme (DC) von einem Zustande D in einen zweiten C über, so ist die Gröſse der dabei aufgenommenen Wärmemenge gleich dem Inhalte des Flächenstreifens ($DC\beta\alpha$), welcher von dieser Isotherme, der Isotherme des Nullpunktes der absoluten Temperatur und von den durch D und C gelegten adiabatischen Kurven begrenzt wird. Diese Wärme ist positiv, wenn der Übergang in der Richtung des Uhrzeigers vor sich geht, sonst negativ.

Es ist zu beachten, daſs Q_2 eine endliche Gröſse ist; die Kurven $D\alpha$ und $C\beta$ müssen also immer näher aneinander rücken, je mehr sie sich der Isotherme $\vartheta = 0$ nähern. Bedeutet also GK eine Linie gleichen, sehr groſsen Volums, welche in der Nähe der fingierten Isotherme des absoluten Nullpunktes verläuft, so kann man ohne erheblichen Fehler statt der Fläche $DC\beta\alpha$ die Fläche $DC\delta\varepsilon$ setzen.

Die *Entropie* eines Körpers ist nach Clausius eine Gröſse, die um $\frac{Q}{\vartheta}$ zunimmt, wenn bei der Temperatur ϑ dem Körper die Wärmemenge Q von auſsen mitgeteilt wird. Sei S die Entropie des Körpers im Zustande C, S_0 im Zustande D, so ist also $S - S_0 = \frac{Q_2}{\vartheta_2}$, da er auf dem Wege von D nach C die Wärmemenge Q_2 bei der Temperatur ϑ_2 aufgenommen hat. Also ist Q_2 oder die Fläche $DC\delta\varepsilon = \vartheta_2 (S - S_0)$.

Die Abnahme der *freien Energie* eines Körpers ist nach der früheren Definition gleich der äuſseren Arbeit, welche der Körper bei isothermem Übergange von einem Zustande in einen zweiten leistet. Geht nun der Körper isothermisch von D nach C über, so leistet er dabei die äuſsere Arbeit, welche gleich dem Inhalte der Fläche $DC31$ ist. Sind F und F_0 die freien Energien des Körpers in C und D, so ist die Fläche $DC31$ gleich $F_0 - F$.

Die *ganze* oder *innere Energie* U kann gemessen werden durch die Gesamtarbeit, welche der Körper leisten kann ohne Wärmezufuhr von aufsen. Während der Arbeitsleistung mufs natürlich die Temperatur fortwährend abnehmen, bis schliefslich der absolute Nullpunkt erreicht ist; dann ist die ganze innere Energie in äufsere Arbeit verwandelt. Macht der Körper einen adiabatischen Übergang von D nach A, so nimmt die innere Energie um die geleistete Arbeit $DA21$ ab. Wir können annehmen, dafs die innere Energie gleich Null geworden ist, wenn der Körper das sehr grofse Volum OG erreicht hat; dann ist also die ganze Energie des Körpers im Zustande D dargestellt durch die Fläche $D\varepsilon G1$; diese Fläche ist gleich U_0, ebenso ist für den Zustand C die Energie U gleich der Fläche $C\delta G3$.

Wie aus der Figur ersichtlich, besteht zwischen den Flächen die Gleichung:

$$D1G\varepsilon + DC\delta\varepsilon = DC31 + C\delta G3,$$

also ist:

$$U_0 + \vartheta_2\,(S-S_0) = F_0 - F + U,$$

wir erhalten also die Gleichung:

1) $$U - U_0 = F - F_0 + \vartheta\,(S - S_0).$$

Bei der absoluten Temperatur ist der Index 2 fortgelassen.

Nennen wir den Zustand D den Normalzustand des Körpers, so folgt aus 1), dafs zwischen der ganzen Energie, der freien Energie und der Entropie eines Körpers die Gleichung besteht:

2) $$U = F + \vartheta S.$$

In 2) bezeichnen U, F und S die Überschüsse über die entsprechenden Werte im Normalzustande. Die Gleichung 2) gilt auch noch, wenn der Zustand des Körpers von mehr als zwei unabhängigen Parametern abhängt.

Wir bezeichnen mit Q die Wärmemenge, welche man dem Körper mitteilen mufs, wenn bei konstanten Parametern (in unserem Beispiele das Volum) die Temperatur um 1°C. wachsen soll. Soll die Temperatur um τ^0 wachsen, wo τ ein sehr kleiner Bruchteil eines Grades ist, so mufs dem Körper die Wärmemenge $Q\tau$ mitgeteilt werden. Bei diesem Wärmeübergange wächst die innere Energie um $\frac{Q\tau}{\vartheta}$ (genau um $\frac{Q\tau}{\vartheta + \frac{\tau}{2}}$, die freie Energie wächst von F_ϑ auf $F_{\vartheta+\tau}$. Für den neuen Zustand mufs die Gleichung gelten:

2a) $$U + Q\tau = F_{\vartheta+\tau} + (\vartheta + \tau)(S + \frac{Q\tau}{\vartheta}).$$

Subtrahieren wir 2), so folgt:

$$Q\tau = F_{\vartheta+\tau} - F_\vartheta + \tau S + \frac{Q\tau(\vartheta + \tau)}{\vartheta}.$$

Dividiert man durch τ und bedenkt, dafs τ sehr klein ist, so folgt:

3) $$S = -\frac{F_{\vartheta+\tau} - F_\vartheta}{\tau}\,(= -\frac{\partial F}{\partial \vartheta}).$$

Mit Hilfe von 3) kann man die Entropie berechnen, wenn man die freie Energie für zwei benachbarte Temperaturen kennt. Für die experimentelle Bestimmung werden wir hinreichend genau $\tau = 1$°C. setzen können, dann ist:

4) $$S = F_\vartheta - F_{\vartheta+1}.$$

Aus 2) und 4) folgt die wichtige Gleichung:

5) $$U = F + \vartheta\,(F_\vartheta - F_{\vartheta+1}).$$

(In der Sprache der Differentialrechnung ist $U = F - \vartheta\,\frac{\partial F}{\partial \vartheta}$).

Helmholtz zeigt, wie sich die letzte Gleichung verwerten läßt zur Bestimmung der Wärmemenge, welche entsteht durch Verdünnung einer Salzlösung mit 1 mg Wasser. Oben ist angegeben, daß die Abnahme der inneren Energie beim Übergange eines Körpers von einem Zustande in einen anderen gemessen werden kann durch die Arbeit, welche der Körper ohne Wärmezufuhr von außen leistet. Ebenso gut kann man sie bestimmen durch die Wärmemenge, welche der Körper bei einer Zustandsänderung nach außen abgiebt, vorausgesetzt, daß er bei dieser Änderung keine Arbeit leistet.

Geht also die Salzlösung durch Verdünnung mit 1 mg Wasser in einen neuen Zustand über, so ist die dabei frei werdende Wärme W gleich der Abnahme der inneren Energie der Salzlösung, da ja keine äußere Arbeit geleistet wird. Sind U und F die innere und freie Energie vor der Verdünnung, $\overline{U}$ und $\overline{F}$ nach der Verdünnung, so gilt für den zweiten Zustand auch die Gleichung 5).

Also läßt $W = U - \overline{U}$ sich berechnen aus dem Ausdrucke:

$$F_\vartheta - \overline{F}_\vartheta + \vartheta\,(F_\vartheta - \overline{F}_\vartheta) - \vartheta\,(F_{\vartheta+1} - \overline{F}_{\vartheta+1}).$$

Wie im vorigen Referate angegeben, ist $F_\vartheta - \overline{F}_\vartheta$, oder die Abnahme der freien Energie der Salzlösung beim Zusatze von 1 mg Wasser bei der Temperatur ϑ, gleich $R\vartheta \log \frac{P}{p}$, wo R für $\frac{V_0 p_0}{\vartheta_0}$ gesetzt wird. Also ist:

$$W = R\vartheta \log \left(\frac{P}{p}\right)_\vartheta + R\,\vartheta^2 \log \left(\frac{P}{p}\right)_\vartheta - \vartheta R\,(\vartheta + 1) \log \left(\frac{P}{p}\right)_{\vartheta+1}.$$

Man kann den Ausdruck zusammenziehen und es ergiebt sich die Gleichung:

$$6)\qquad W = R\vartheta\,(\vartheta + 1)\left[\log\left(\frac{P}{p}\right)_\vartheta - \log\left(\frac{P}{p}\right)_{\vartheta+1}\right].$$

Wir setzen noch $\frac{P_{\vartheta+1}}{P_\vartheta} = 1 + \frac{b}{100}$ und $\frac{p_{\vartheta+1}}{p_\vartheta} = 1 + \frac{a}{100}$. b giebt offenbar an, um wie viel Prozent die Spannung des gesättigten Wasserdampfes steigt, wenn die Temperatur um 1°C. erhöht wird, a hat dieselbe Bedeutung für den Wasserdampf über der Salzlösung. Man kann dann mit großer Annäherung die Verdünnungswärme berechnen aus der Gleichung:

$$7)\qquad W = \frac{V_0 p_0 \vartheta^2\,(a-b)}{\vartheta_0 . 100}.$$

b findet sich aus der Tafel für Wasserdampf bei der Temperatur 20°C. nahezu gleich 6,3. W ist um so größer, je größer der Wert von a ist. Daraus folgt:

Die Verdünnungswärme ist um so größer, je rascher die Dampfspannung bei zunehmender Temperatur wächst.

In Kalorien ausgedrückt, ist bei 20°C.:

$$W = \frac{1{,}26 . 10.^{11} 293^2\,(a-b)}{273 . 424 . 0{,}9806 . 10.^{13} 100} = 0{,}000095\,(a-b).$$

Wächst z. B. die Dampfspannung bei Zunahme der Temperatur um 1° (von 19,5° auf 20,5°) um 10,3 p. c., so ist $a - b = 4$, und es ist demnach $W = 0{,}00038$ cal. Bei Zusatz von 10 g Wasser ist die entwickelte Wärme gleich 3,8 cal. Um so viel Grad würde die Temperatur steigen, durch Zusatz von 10 g Wasser, wenn das Gewicht der Lösung vor der Verdünnung 990 g betrüge und die spez. Wärme gleich der des Wassers wäre.

Bisher hat man bei den Untersuchungen über Wärmebindung bei chemischen Prozessen nur den Unterschied der inneren Energien U_1 und U_2 für den Anfangs- und Endzustand bestimmt. Die Änderung der freien Energie bei isothermem Übergange ist davon wesentlich vrrschieden, und gerade von dieser hängt die Stärke der elektromotorischen Kraft ab. Die elektromotorische Kraft kann also nicht durch die von Thomsen angegebene Regel (S. 700) bestimmt werden.

Kleine Mitteilungen.

Praktisch bewährter Anstrich für Holz und Stein. Zur Anfertigung einer guten weifsen Tünche für Holz und Stein verfährt man in folgender Weise: 20 l gebrannter Kalk werden in einem geeigneten Gefäfse mit soviel heifsem Wasser gelöscht, dafs dasselbe ungefähr 15 cm hoch über dem Kalk steht. Man verdünnt die erhaltene Kalkmilch und setzt zuerst 1 g schwefelsaures Zinkoxyd und dann $^1/_2$ g Kochsalz zu. Letzteres bewirkt, dafs die Tünche hart wird, ohne Risse zu bekommen. Man kann dieser Masse eine schöne Sahnefarbe dadurch geben, dafs man $1^1/_2$ g gelben Ocker hinzuschüttet, oder eine perlenartige Farbe durch Zusatz von etwas Lampenschwärze; Rehfarbe wird erzeugt durch 2 g Umbra und $^1/_2$ g Lampenschwarz, Steinfarbe durch 2 g Umbra und 1 g Lampenschwarz. Der Anstrich wird wie gewöhnlich mit dem Pinsel angebracht. (Gemeinnützige Wochenschrift; Pol. Notizbl. **37.** 300—1.)

Abziehmasse für Hektographen. Das französische Ministerium für öffentliche Arbeiten hat die Zusammensetzung einer chromographischen Abziehmasse bekanntgegeben, welche vorzügliche Resultate ergeben soll. Diese Abziehmasse wird hergestellt aus 100 Tln. gewöhnlichem Leim, 500 Tln. Glycerin, 25 Tln. fein pulverisiertem schwefelsaurem Baryt oder Caolin und 375 Tln. Wasser. Als Kopiertinte wird eine konzentrierte Auflösung von Anilinviolett, sogen. „Pariser Violett", empfohlen. Um die alte Schrift von der Masse zu entfernen, empfiehlt es sich, dem Wasser etwas Salzsäure zuzusetzen, in diese Mischung ein weiches Läppchen zu tauchen, sanft damit die Schrift zu überfahren und sodann mittels Fliefspapier alle Feuchtigkeit zu entfernen. (Pol. Notizbl. 301.)

Inhalt:
Abziehmasse für Hektographen 816. — Anstrich für Holz u. Stein 816. — Bardsky, M., Oxydation ätherischer Öle an atmosphärischer Luft 803. — Baumert, G., Verarbeitung der Lupininrückstände auf salzsaures Lupinin 802. – Binz, C., Verhalten von Blut und Ozon zu einander 810. — Börnstein, E., Methylanthrachinon und Derivate 802. — Brunck. H., und C. Graebe, Lösliches Alizarinblau 802. — Dehérain und Maquenne, Reduktion der Nitrate in der Ackererde 804. — Elsbach, L., α-Naphtachinonäthylanilid 802. — Etard, A., und L. Olivier, Reduktion der Sulfate durch lebende Wesen 806. — Farsky, Chlor als Pflanzennahrung 809. — Fischer, O., Geschichte der Oxychinoline 802. — Friedländer, P., und A. Weinberg, Konstit. des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils 802. — Gabriel, S., Hydrozimmt- und Zimmtsäure 801. — Gayon und Dupetit, Gärung der Nitrate 804. — Gerichten, E. v, und H. Schrötter, Morphin 802. — Goldschmidt, H., Strychnin 802. — Grigorjeff, P., Neue Fundstätten mineralischen Düngers 809. — Helmholtz, H., Thermodynamik chemischer Vorgänge 812. — Hoffmann, M., Verdaulichkeit des Caseïns aus erhitzter Milch 811. — Hofmann, A. W., Geschichte des Conydrins 803. — Jandous, A., Bestandteile der Epheufrucht 806. — Kachler, J., und F. V. Spitzer, Einwirkung von Salpetersäure auf Oxycampher aus β-Dibromcampher 802. — La Coste, W., Bromchinolinsulfonsäuren 802; Nitro- und Amidobromchinolin 802. — Leplay, H., Weifse schlesische Zuckerrübe 806. — Lextreit, Strychninsulfat 802. — Liebenberg, A. v., Rolle des Kalkes bei der Keimung der Samen 806. — Liebermann, C., und A. Hagen, Derivate des Anthroläthers 802; Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon 802. — Marcano, V., Direkte Gärung der Stärke 806. — Marguerite-Delacharlonny, P., Fabrikation von Blutdünger 809. — Michael, A., Synthese des Salicins und des Anhydrosalicylglykosids 802. — Miller, W. v.. Amerikan. Storax 803. — Musgrave, R. N., Nitrite im Speichel 809. — Niemöller, Fr., Thermodynamik chem. Vorgänge 812. — Phipson, T. L., Ruberin und Agarythrin 803. — Piutti, A., Harnstoff- und Thioharnstoffderivate der Phtalsäure 801. — Radziszewski, Br., Physiologische Oxydation 803. — Rayman, B., Einwirkung von Jod auf Campher 801. — Rhoussopoulos, O., Chinolinderivate 802. — Roemer, H., Neues Nitroanthrachinon und Amidoanthrachinon 802. — Roser, W., Pyrocinchonsäureanhydrid und Hydromuconsäureanhydrid 802; Xeronsäure und Pyrocinchonsäure 802. — Schiff, H., Methylarbutin 802. — Schotten, C., Conin 802. — Schüler, G., Dioxyanthracen aus der α-Anthrachinondisulfosäure 802. — Smith, W., und G. W. Davis, Krystallinische Molekularverbb. des Naphtalins und Benzols mit Antimontrichlorid 802; Vollständige Chlorierung des Chinolins 803. — Spiegel, A., Euxanthinsäure 802. — Teegarten. A., Bulgarisches Opium 812. — Tiemann, F., und W. Will, Konstitution des Äsculetins 802. — Traub, M. C., Englisches Methylenchlorid 812. — Walder, H., β-Dinaphtol 802. — Werner, H., Stärkemehlgehalt der Radix Belladonnae 812. — Widman, O., α- und ι-Dichlornaphtaline 802. — Worms, R., Konstitution der Nitronaphtole 802. — Zincke, Th., und F. Brauns, Einwirkung von Aminen auf Chinone 802.

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 52. **Chemisches Central-Blatt.** 27. Dezember 1882.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Übersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmazeutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Hermann Knopp, *Zur Kenntnis von Krystallüberwachsungen.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1653—55. 24. Juli. [10.] Juli, Heidelberg.)

Edward S. Dana, Über *Krystalle von Monazit von Alexander-County, North Carolina.* (Sill. Amer. Journ. [3.] **24.** 247—50. Oktober.)

F. Barner, *Krystallographische Untersuchung des α-β-Dinitroparaxylols und des Dinitroparaxylols vom Schmelzpunkt 93°.* Paul Jannasch giebt dazu einen Nachtrag. (Ber. Chem. Ges. **15.** 2302—5. 23. Okt. [2. Sept.] Göttingen.)

Samuel L. Penfield, Über *Vorkommen und Zusammensetzung einiger amerikanischer Varietäten des Monazits.* (Sill. Amer. Journ. [3.] **24.** 250—54. Okt.)

Whitman Cross und **W. F. Hillebrand**, Über *einige interessante Mineralien aus der Umgebung von Pike's Peak,* Colorado. Topas, Phenacit, Zirkon. (Sill. Amer. Journ. [3.] **24.** 281—86. Okt.)

Fr. Safránek, *Ein neuer Fundort von Opal und Chalcedon bei Tábor.* In nächster Nähe von Tábor (Böhmen) befindet sich ein Serpentinlager, das zum großen Teil in Opal übergegangen ist. Es giebt hier Opal in solchen Massen, daß er als Straßenschotter verwendet wird. Man kann sehen, daß der Terpentin bei dieser Umwandlung in einzelne Felder sich teilt, zwischen denen sich dann der Opal in stark verzweigten Massen ansetzt. Den Kitt bilden Terpentinrester. Verwittern auch diese, so entstehen in den Opalstücken Risse, die sich entweder mit Quarzdrüsen oder häufiger mit nierenförmigem Chalcedon ausfüllen. Je verwitterter die Stücke, desto mehr Chalcedon darin; in solchen Stücken sind dann auch Achatadern. (Anzeiger der böhm. Naturf.-Vers. 57—58. Mai.)

N. Ljubavin, *Ein Eisenmanganerz aus der Umgebung von St. Petersburg.* (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 79—82. Febr. [Januar].)

E. Wiesner, *Turmalingranit aus der Umgebung von Prag.* Vf. untersuchte solches Gestein aus einem nordwestlich von Prag liegenden mächtigen Fundorte (Strasín), wo es für Zwecke der Straßenschotterung gebrochen wird. Der Turmalin ist darin krystallisiert enthalten, und zwar in Einzelkrystallen oder ganzen Gruppen regellos im Muttergestein zerstreut, absolut schwarz und undurchsichtig, von Glasglanz und unebenem Bruche. Seine Zusammensetzung: 36,12 SiO_2, 11,54 B_2O_3, Spuren P_2O_5, 33,02 Al_2O_3, 10,67 Fe_2O_3, 0,62 MnO, 3,24 CaO, 0,34 MgO, 0,81 K_2O, 1,78 Na_2O und 3,22 Glühverlust (Summa 101,46), läßt ihn als zur Gruppe der Magnesiaeisenturmaline gehörig erkennen, denen nach Rammelsberg die beiläufige Formel $3R'_2SiO_3 + 2[2(R_2)^{VI}(SiO_3)_3]$ zukommt. (Listy chem. **6.** 109—12. Juli. Prag, Analyt. Labor. d. böhm. Technik.)

W. T. Page, *Analyse eines Allanits von außergewöhnlicher Zusammensetzuug von Bedford Co., Virginia.* Das Mineral bildet eine kompakte, schwarze Masse mit feuchtem Glanz und hellgrauem Strich. Härte fast = 7; spez. Gew. 4,32; vor dem Lötrohr unter Aufblähen schmelzend, in Salzsäure vollständig löslich. Die Analyse ergab: 26,70 SiO_2, 6,34 Al_2O_3, 33,76 Ce_2O_3, 16,34 Di_2O_3, 1,03 La_2O_3, 3,21 Fe_2O_3, 4,76 FeO, Spur MnO, 0,52 BeO,

$0,54 MgO$, $2,80 CaO$, $0,49 Na_2O$, $0,55 K_2O$, $1,99 H_2O$. Wenn man das Wasser als unwesentlichen Bestandteil ansieht, so ergiebt sich hieraus die Formel eines Orthosilicates:

$$\left\{\frac{4}{11}(M'' + M_2') + \frac{12}{11}M'''\right\} SiO_4.$$

Wenn man die Beryllerde B_2O_3 schreibt, so wird die Formel:

$$\left\{\frac{3}{9}(M'' + M_2') + \frac{10}{9}M'''\right\} SiO_4.$$

Der hohe Gehalt der Cermetalle, deren Oxyde mehr als 50 p. c. des ganzen Minerals betragen, sowie die relative groſse Menge von Didym im Vergleich mit dem Lanthan sind beachtenswert und dürften das Mineral als eine besondere Varietät charakterisieren. (Chem. N. **46**. 195. 27. Okt. Univ. of Virginia.)

B. E. Sloane, *Analyse eines Helvins aus der Nähe von Amelia Courthouse, Virginia.* Das Mineral bildet zerbrechliche Massen, bestehend aus unvollkommen ausgebildeten Tetraëdern. Farbe: wachsgelb bis citronengelb mit blaſs citronengelbem Strich, Glasglanz, durchscheinend. Härte = 6. Spez. Gew. 3,25. Vor dem Lötrohr unter Aufblähen schmelzend. Durch Salzsäure unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure und Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzbar. Die Analyse ergab: $31,42 SiO_2$, $10,97 BeO$, $40,56 MnO$, $2,99 FeO$, $0,36 Al_2O_3$, $8,59 Mn$, $4,9 S$. Wird das Beryllium zweiwertig angenommen und die geringe Menge Aluminium vernachlässigt, so erhält man die von Rammelsberg adoptierte Formel: $3 M_2''SiO_4 + MnS$, oder mit besserer Übereinstimmung $10 M_2''SiO_3 + 3 MnS$. Wird das Beryllium dagegen als dreiwertig angenommen, so wird die Formel:

$$10\left(\frac{8}{7}M'' + \frac{4}{7}M'''\right) SiO_4 + 3 MnS.$$

(Chem. N. **46**. 195. 27. Okt. Univ. of Virginia.)

W. H. Seamon, *Analyse eines Granats aus der Nähe von Amelia Courthouse, Virginia.* Dieses Mineral ist blaſs hyacinthrot mit gefärbtem Strich, glasglänzend, in kleinen Stücken durchscheinend. Härte 6,5. Spez. Gew. 4,27. Die Analyse ergab: $32,83 SiO_2$, $16,69 Al_2O_3$, $41,80 MnO$, $8,15 FeO$. (Chem. N. **46**. 195. 27. Okt. Univ. of Virginia.)

R. N. Musgrave, *Analyse eines schön krystallisierten Albits aus der Nähe von Amelia Courthouse, Virginia.* Das Mineral bildet groſse Massen schöner, durchsichtiger, farbloser Krystalle. Härte = 6. Spez. Gew. = 2,605. Die Analyse ergab: $68,44 SiO_2$, $19,35 Al_2O_3$, $11,67 Na_2O$, $0,43 K_2O$, entsprechend der Formel des Trisilicates $NaAlSi_3O_8$. (Chem. N. **46**. 204. 3. Nov. Univ. of Virginia.)

W. T. Page, Über *metallisches Eisen in Begleitung von gediegenem Gold aus Montgomery Co., Virginia.* Dieses bildet Körner bis zu 60—80 mg, welche an der Oberfläche schwach oxydiert waren; spez. Gew. = 7,20. Zusammensetzung: 97,12 Fe, 0,04 Cu, 1,47 S, 0,82 Quarz. Die Abwesenheit von Kohlenstoff, Phosphor, Nickel, Kobalt, Zinn und Mangan wurde nachgewiesen. Dieses Eisen ist, wie der Vf. ausführlich darlegt, offenbar terrestrischen, und zwar natürlichen Ursprungs. (Chem. N. **46**. 205. 3. Nov. Univ. of Virginia.)

W. T. Page, *Untersuchungen ähnlicher Körner von metallischem Eisen in Begleitung von gediegenem Gold von Burke Co., North Carolina.* Die Körner wogen zwischen 113 bis 0,200 mg; spez. Gew. = 7,57. Die Analyse ergab; 99,77 Fe, Spur Co, Spur Sn, 0,25 Quarz. (Chem. N. **46**. 205. 3. Nov. Univ. of Virginia.)

W. H. Seamon, *Analyse eines Fergusonits von Brindletown, Burke Co., North Carolina.* Dieses Mineral ist zuerst von W. E. Hidden an dem genannten Orte aufgefunden worden. Es bildet kleine Krystalle und Krystallfragmente des tetragonalen Systems von braunroter Farbe mit blaſs gelblichbraunem Strich; durchscheinend, Glas- bis Harzglanz, muschliger Bruch; Härte = 6; spez. Gew. = 5,6. Die Analyse ergab: $43,78 Nb_2O_5$, $4,08 Ta_2O_5$, $0,76 WO_3$ und SnO_2, $5,81 UrO_2$, $37,21 Y_2O_3$ etc., $0,66 Ce_2O_3$, $3,49 Di_2O_3$ und La_2O_3, $1,81 FeO$, $0,65 CaO$, $1,62 H_2O$. Da nach einer Angabe von Smith (Jahrb. f. Mineralogie 1881. 337) dieses Mineral frei von Tantalsäure sein soll, so ist die Bestimmung derselben in vorliegendem Falle mit besonderer Sorgfalt ausgeführt worden. Das Mineral enthält auſser dem Yttrium noch ein anderes Metall dieser Gruppe mit höherem Atomgewicht. Betrachtet man das Wasser als basisches, so erhält man die Formel des Fergusonits $M'''NbO_4$. (Chem. N. **46**. 205. 3. Nov. Univ. of Virginia.)

W. H. Seamon, *Analyse eines Niobsäureminerals von Wisemann Mica Mine, Mitchell Co., North Carolina.* Dieses Mineral ist vor einigen Jahren (**77**. 408) von J. L.

SMITH untersucht und als Euxenit bestimmt worden. Es ist nach des Vf.'s Beobachtungen rotbraun mit Harz- bis Diamantglanz und blafsbraunem Strich. Härte = 5,5; spez. Gew. 4,33. Zusammensetzung: 47,09 Nb_2O_5, 0,40 WO_3 und SnO_2, 15,15 UrO_2, 13,46 Y_2O_3, 1,40 Ce_2O_3, 4,00 Di_2O_3 und La_2O_3, 7,09 FeO, 1,53 CaO, 9,55 H_2O. Eine Bestimmung des spezifischen Gewichts der Niobsäure nach dem Glühen zeigte die Abwesenheit von Tantalsäure. Obige Zahlen führen zu der Formel eines Orthoniobates $M_3'''Nb_2O_8$, in welchem ungefähr $^1/_8$ des Wasserstoffs basisch ist. Die Verteilung der Elemente entspricht der Formel:

$$\left(\frac{23}{30}M' + \frac{21}{30}M'' + \frac{25}{30}M''' + \frac{10}{30}M''''\right)Nb_2O_8.$$

Der Euxenit enthält bis 19 p. c. Titansäure und ist nach RAMMELSBERG ein Metaniobat. (Chem. N. **46**. 205—6. 3. Nov. Univ. of Virginia.)

W. H. Seamon, *Analyse eines mit Orthit zusammen vorkommenden Minerals von Wisemann Mica Mine, Mitchell Co., North Carolina.* Gut ausgebildete Krystalle von der Form des Orthits. Farbe pechschwarz mit hell metallischem Glanz, Strich graubraun, Bruch unvollkommen muschlig. Härte = 6; spez. Gew. = 3,15. Zusammensetzung: 39,03 SiO_2, 14,33 Al_2O_3, 8,20 Y_2O_3, 1,53 Ce_2O_3, 7,10 Fe_2O_3, 5,22 FeO, 4,29 MgO, 17,47 CaO, 2,78 H_2O. Dies führt zu der Formel:

$$\left(\frac{6}{12}M' + \frac{9}{12}M'' + \frac{8}{12}M'''\right)SiO_4.$$

(Chem. N. **46**. 215. 10. Nov. Univ. of Virginia.)

W. T. Page, *Untersuchung eines neuen Kupfersulfides von Great Eastern Mine, Park Co., Colorado.* Das Mineral gleicht im Aussehen einem Fahlerz; Farbe stahlgrau mit Metallglanz und dunkelrotem Strich; krystallinisch, Bruch uneben, Härte etwa = 4, Spez. Gew. = 4,89. Zusammensetzung: 26,88 S, 34,47 Sb, 23,20 Cu, 7,14 Zn, 1,38 Fe, 1,19 Pb, 5,86 Rückstand. Hiernach kann das Mineral als eine Varietät des *Bournonits* angesehen werden. (Chem. N. **46**. 215. 10. Nov. Univ. of Virginia.)

F. A. Massie, *Analyse eines farblosen Mimetesits von Richmond Mine, Eureka, Nevada.* Zugespitzte hexagonale Prismen, farblos und durchscheinend mit Diamantglanz und weifsem Strich, im Aussehen dem Cerussit ähnlich. Härte etwa 3; spez. Gew. 6,92; sehr leicht schmelzbar. Zusammensetzung: 23,41 As_2O_5, Spur P_2O_5, 68,21 PbO, 8,69 $PbCl_2$, woraus sich die Formel $PbCl_2.3Pb_3As_2O_8$ berechnet. (Chem. N. **46**. 215. 10. Nov. Univ. of Virg.)

W. H. Seamon, *Gold- und Silberlegierungen aus Columbia.* Sechs Proben wurden analysiert, von denen drei die Formeln: $(Ag + Cu')Au_3$; $(Cu' + Ag)_2Au_3$ oder $(Cu' + Ag)_4Au_6$ und $\left(\frac{2}{3}Ag + \frac{1}{3}Hg'\right)Au_4$ oder $(Ag + Hg')_3Au_8$ ergaben; die drei anderen hatten die Zusammensetzung 93,12 Au, 4,78 Ag; 91,00 Au, 9,00 Ag; 82,00 Au und 17,70 Ag. (Chem. N. **46**. 215. 10. Nov. Univ. of Virg.).

W. H. Seamon, *Analyse eines gediegenen Palladiumgoldes von Taguaril bei Subara, Brasilien.* Zusammensetzung 91,06 Au und 8,21 Pd. Formel: $PdAu_6$. (Chem. N. **46**. 216. 10. Nov. Univ. of Virg.).

C. L. Allen, *Analyse zweier Jade.* Das eine Mineral stammte aus China, war von blafs seegrüner Farbe, Glas- bis Perlglanz, Strich weifs; durchscheinend. Härte = 6,5; spez. Gew. 2,98, Zusammensetzung 57,35 SiO_2, 1,03 Al_2O_3, 1,22 FeO, 22,73 MgO, 13,40 CaO, 0,25 Na_2O, 0,23 K_2O, 2,69 H_2O. Das andere Mineral stammte aus Hokotika an der Westküste von Neuseeland; etwas dunkelgrün, Glas- bis Perlglanz, Strich weifs, halbdurchscheinend, Härte etwas über 6, spez. Gew. 3,026; Zusammensetzung 56,34 SiO_2, 1,60 Al_2O_3, 4,86 FeO, 20,23 MgO, 13,51 CaO, 0,27 Na_2O, 0,31 K_2O, 3,57 H_2O. (Chem. N. **46**. 216. 10. Nov. Univ. of Virg.).

L. F. Nilson, *Untersuchungen über den Thorit von Arendal.* (C. r. **95**. 784—86. [30.*] Okt.; Ber. Chem. Ges. **15**. 2519—27. 13. Nov. [Okt.] Petersburg.)

J. Stoklasa, *Über die geochemischen Verhältnisse der böhmischen Kreideformation.* (Anzeiger der böhm. Naturf.-Vers. 61. Mai.)

G. Janecek, *Untersuchung des Agramer städtischen Leitungswassers.* Sechs Analysen dieses Wassers (Grundwasser der Save?) aus dem Jahre 1880 zu verschiedenen Jahreszeiten und unter verschiedenen Witterungsverhältnissen, darunter eine bald nach dem grofsen Erdbeben vom 9. November 1880, das auf die Zusammensetzung des Wassers ohne jeglichen Einflufs blieb, trotzdem das Wasser nach dem Erdbeben längere Zeit sehr trübe, fast schlammig war. Das Wasser hat eine Härte von 20,5°. (Rad Jugoslav. akad. **61**. 185- 92. Juni. [1. Febr. 1881.*] Agram).

J. C. Thresh, *Neue Analysen des Mineralwassers der Thermalquelle von Buxton.* (Chem. N. **46.** 201—4. 3. Nov.).

W. H. Seamon, *Untersuchung eines vermeintlichen Meteoreisens von Augusta Co. Virginia.* Die Masse wog $1^1/_4$ kg und war mit einer Oxydschicht von verschiedener Dicke, bis zu 13 mm, bedeckt. Sie zeigte bei der Behandlung mit Salzsäure die WIDMANSTÄTTEN'schen Figuren nicht. Spez. Gewicht der ganzen Masse einschliefslich der Rinde 5,76. Die Analyse ergab 90,45 Fe, 0,10 Mn, 0,19 C, 0,15 S, 0,37 P, 4,18 SiO_2, 0,49 Al_2O_3, 2,16 CaO, 1,91 O und Verlust. Nach den Resultaten der Analyse ist es klar, dafs dieses Eisen, obwohl es im Äufseren einem Meteoriten ähnlich und in einer Gegend gefunden worden war, aus welcher bereits mehrere Meteoriten stammen, dennoch terrestrischen Ursprungs ist. Wahrscheinlich rührt es von einem alten Frischherd her. (Chem. N. **46.** 204—2. 3. Nov. Univ. of Virg.).

J. Stoklasa, *Studien über die Stickstoffverbindungen in Meteorwässern.* (Listy chem. Beilage **6.** 3—6. 12—15. 29—31. 43—45. Okt. 1881. Mai).

7. Analytische Chemie.

Conrad Laar, *Über die Anwendung von Diphenylamin und Anilin in der qualitativen Analyse.* (Ber. Chem. **15.** 2086—90. 5. Okt. [10. Aug.] Bonn).

H. v. Jüptner, *Bestimmung des Kohlenoxyds mit der Bunte'schen Gasbürette.* Die Bestimmung des Kohlenoxyds durch Absorption mit Kupferchlorür erfordert einige Vorsichtsmafsregeln, um zu verläfslichen Resultaten zu gelangen, und gerade die Möglichkeit, die Fehler bei der Bestimmung des Kohlenoxydgases auf leichte und sichere Weise zu umgehen, ist einer der Hauptvorzüge der BUNTE'schen Gasbürette* vor anderen ähnlichen Apparaten. Die durch diese Bestimmungsmethode möglicherweise hervorgerufenen Fehler haben folgende Ursachen:

1. Das Kupferchlorür absorbiert nicht nur Kohlenoxyd, sondern auch andere Gase, und zwar absorbiert es, in Salzsäure gelöst, rasch: Sauerstoff, Kohlenoxyd, Acetylen (C_2H_4) Allylen (C_3H_4) (BERTHELOT); in Ammoniak gelöst auch die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}. 2. Wird beim Schütteln ein Teil des Lösungsmittels (HCl oder NH_3) verflüchtigt, vergröfsert daher die Tension des Gasrestes. 3. Ist, wie zuerst TAMM (Über die Analyse der aus schwedischen Hochöfen entweichenden Gase, Jern Contorets Annaler) nachgewiesen hat, die Absorption des Kohlenoxydes keine vollständige, sondern sie ist von dem Partialdrucke des vorhandenen CO-Gases abhängig. 4. Wird (nach HEMPEL) auch Äthylengas von Kupferchlorürlösung absorbiert.

ad 1. Um die Absorption des Sauerstoffes durch das Kupferchlorür zu vermeiden, wird dieser schon vorher durch Pyrogallussäure weggenommen; anders ist es mit der Absorption der Kohlenwasserstoffe, die sich auf keine Weise leicht verhindern läfst, die jedoch in den meisten Fällen von höchst untergeordnetem Einflusse auf die Gasanalyse sein wird.

ad 2. Um die Vergröfserung des Gasrestvolums durch HCl- oder NH_3-Dämpfe zu vermeiden, schlägt bereits BUNTE vor, nach geschehener Absorption des CO-Gases die Bürette durch Aufgiefsen von Wasser in den Trichteraufsatz und Öffnen der Hähne auszuspülen und den Gasrest erst nach völliger Verdrängung der Kupferchlorürlösung zu messen. Durch Messung des Gasvolums vor und nach dem Auswaschen der Bürette hat sich Vf. überzeugt, dafs (bei ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung) die Menge des freiwerdenden Ammoniakgases nicht ganz unbedeutend ist; Vf. fand die Ablesung:

vor dem Auswaschen der Bürette	nach dem Auswaschen der Bürette
18,6 kbm	18,4 kbm
21,75 „	21,4 „
17,0 „	16,75 „
12,7 „	11,99 „

ad 3. Um die unvollkommene Absorption des CO-Gases zu umgehen, führte Vf. nach der ersten Ablesung des Gasvolums abermals neue Kupferchlorürlösung in die Bürette ein, liefs wieder absorbieren und fuhr so fort, bis zwei aufeinanderfolgende Ablesungen dieselben Zahlen ergaben. Er erhielt so folgende Zahlen:

* Eine Modifikation derselben siehe in der nächsten Figurennummer.

Ursprüngliches Volum	Ablesung nach Absorption		Ablesung nach der			
			1.	2.	3.	4.
	der CO_2	des O	Absorption mit Cu_2Cl_2-Lösung			
100	7,45	7,45	20,25	23,10	24,20	24,20
100	6,13	6,13	15,30	17,25	18,10	18,10
100	12,23	12,23	17,00	18,33	18,33	—
100	7,70	8,60	28,50	34,60	35,20	35,20
100	9,70	9,70	18,45	20,10	21,50	21,50

ad 4. Die Absorption von Äthylen (und anderen Kohlenwasserstoffen) läfst sich kaum vermeiden, dürfte aber für viele Zwecke kaum von bemerkenswertem Einflusse sein.

Dies sind also die Vorsichtsmafsregeln, welche man befolgen mufs, um zu richtigen Bestimmungen des CO-Gehaltes eines Gasgemenges zu gelangen.

Einfacher — wenn auch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe bestimmt werden — sollen, und genauer kommt man zum Ziele, wenn man nach Absorption von Kohlensäure und Sauerstoff den Gasrest verbrennt und das Cu aus den Verbrennungsprodukten bestimmt. (Österr. Zeitschr. **30.** 594—95. 4. Nov. Neuberg.)

A. Schirikoff, *Über die Anwendbarkeit des Palladiums zur Absorption von Wasserstoff in geschlossenen Röhren.* Durch den Umstand, dafs die Geschwindigkeit der Absorption von H durch Pd bei gewöhnlicher Temperatur offenbar mit dem herrschenden Drucke wachsen mufs, wurde Vf. auf die Idee geleitet, Pd als Mittel zur quantitativen Bestimmung des H in solchen Fällen anzuwenden, wo sich der H in geschlossenen Gefäfsen (z. B. zugeschmolzenen Röhren) bei der Einwirkung von Säure oder Salzlösungen auf Metalle und bei mehr oder minder gesteigerter Temperatur zu entwickeln bemüfsigt ist. Der Versuch wurde mit Zn und HCl in einer zugeschmolzenen Röhre vorgenommen, in welche zuvor eine Pd-Spirale gebracht ward. Nach 24stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde unter Anwendung der nötigen Vorsicht die Röhre geöffnet. Es herrschte darin jedoch nicht nur kein Überdruck, sondern sogar einige Luftverdünnung, wahrscheinlich daher rührend, dafs der O der eingeschlossen gewesenen Luft sich unter dem Einflusse von Pd mit H zu H_2O verband. Der Berechnung gemäfs hätte der Druck innerhalb der Röhre an 25 Atmosphären betragen sollen, die H-Menge 187 ccm. Fast dieselbe Menge H-Gas wurde durch Erwärmen auf 350° aus der HPd-Legierung wieder erhalten. Vf. schlägt dieses Verfahren zur Darstellung von reinem H bei Gasanalysen vor. (Zurn. rusk. chim. obsc. I. 47—48. Januar. [15.* Nov. 1881].

H. v. Jüptner, *Berechnung von Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen aus den Resultaten der Verbrennung bei einer Gasanalyse.* Von allen bei der trockenen Destillation oder unvollkommenen Verbrennung der Kohlen auftretenden Kohlenwasserstoffen sind besonders Methylwasserstoff (Methan, CH_4) und Äthylen (C_2H_4) in gröfseren Mengen vorhanden, von denen jedoch das Äthylen von Kupferchlorürlösung absorbiert wird. (Hempel.) Es bleiben also hier blofs Wasserstoff und Grubengas zu berücksichtigen.

Das Volum der zur Analyse verwendeten Gasprobe sei = 100. Je nachdem die Bürette von unten nach oben oder von oben nach unten geteilt ist, erhält man verschiedene Gleichungen.

Es sei die Ablesung bei der Absorption:

mit Kalilauge	in der von	unten	geteilten Bürette . .	a
	„	oben	„ . .	a_1
mit Pyrogallussäure	„	unten	„ . .	b
	„	oben	„ . .	b_1
mit Cu_2Cl_2-Lösung	„	unten	„ . .	c
	„	oben	„ . .	c_1

so ist:

$$CO_2 = a = 100 - a_1$$
$$O = b - a = a_1 - b_1$$
$$CO = c - b = b_1 - c_1$$

und das Volum des von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd (auch Äthylen) befreiten Gasrestes

$$v = 100 - c = c_1.$$

Beträgt das Volum der zugeleiteten Luft L, so enthält die letztere durchschnittlich:

$$0{,}21\,L \text{ Volume Sauerstoff und}$$
$$0{,}79\,L \text{ Volume Stickstoff.}$$

Die angeführten 100—c, resp. c_1 Volume Gase enthalten noch Stickstoff, Wasserstoff und Grubengas. Nach der Verbrennung resultiert Stickstoff, Wasser und Kohlensäure. Das Wasser kondensiert sich, verschwindet also von selbst, die Kohlensäure wird von Kalilauge, der Rest an überschüssigem Sauerstoffe von Pyrogallussäure absorbiert, es bleibt also nur Stickstoff übrig, der teils aus der Gasprobe, teils aus der eingeleiteten Luft stammt. Das Endgasvolum ist, wenn man:

die Ablesung nach der Verbrennung mit d, resp. d_1,
nach der Absorption mit Kalilauge „ e „ e_1,
„ „ „ Pyrogalluss. mit f „ f_1

bezeichnet, 100—f, resp. f_1 und daher das Volum des Stickstoffes in der Gasprobe:

$$N = 100 - f - 0{,}79\,L = f_1 - 0{,}79\,L.$$

Es bleibt also für Methan und freien Wasserstoff ein Volum:

$$v_1 = 100 - c - N = c_1 - N$$
$$= 0{,}79\,L + f - c = 0{,}79\,L + c_1 - f_1$$

übrig.

Bei der Verbrennung entstehen aber aus n Volumen Wasserstoff und m Volumen Grubengas n + 2 m Volume Wasser und m Volume Kohlensäure.

Es ergiebt sich daher das Volum des Grubengases mit:

$$CH_4 = e - d = d_1 - e_1.$$

Zur Verbrennung von Wasserstoff und Methan wurden aber $\frac{n}{2} + 2\,m$ Vol. Sauerstoff verbraucht, während der nach der Verbrennung ungebunden gebliebene Sauerstoffrest f—e, resp. $e_1 - f_1$ Volume beträgt. Es ist daher:

$$\frac{n}{2} + 2\,m = 0{,}21\,L + e - f = 0{,}21\,L + f_1 - e_1,$$

und es ergiebt sich also das gesuchte Volum des vorhandenen Wasserstoffes mit:

$$H = 0{,}42\,L + 2\,e - 2\,f - 4\,CH_4 =$$
$$0{,}42\,L + 2\,f_1 - 2\,e_1 - 4\,CH_4 =$$
$$2\,(0{,}21\,L + e - f - 2\,CH_4) =$$
$$2\,(0{,}21\,L + f_1 - e_1 - 2\,CH_4).$$

(Österr. Ztschr. **30.** 595. 4. Nov. Neuberg.)

H. v. Jüptner, *Berechnung von CO, H, CH_4, C_2H_4 und N aus der Verbrennung.* Wenn man mit den auf dem Kontinente gewöhnlich gebräuchlichen Apparaten zur technischen Gasanalyse — und es ist dies besonders von Wert bei der Untersuchung von Generatorgasen oder von Leuchtgas — Kohlenoxyd und Äthylengas getrennt bestimmen will, so bleibt bloſs übrig, nach Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffes der Gasprobe sofort Luft eintreten zu lassen, das Gasgemisch zu verbrennen, die entstandene Kohlensäure, sowie den verbliebenen Sauerstoffüberschuſs zu absorbieren und hieraus den Gehalt des Gases an CO, H, CH_4, C_2H_4 und N zu berechnen. Im folgenden mögen die hierzu nötigen Gleichungen bei einer von unten nach oben geteilten Bürette (wie es die Bunte'sche ist) abgeleitet werden.

Es sei:

die Ablesung bei Absorption der Kohlensäure . . .	a
„ „ „ „ des Sauerstoffes . . .	b
das Volum der zugetretenen Luft	L
die Ablesung nach der Verbrennung	d
die Ablesung nach der zweiten Absorption der Kohlens.	e
„ „ „ „ „ des Sauerst.	f,

so haben wir für den Stickstoff ebenso wie früher:

$$N = 100 - f - 0{,}79\,L.$$

Nach der Ablesung d sind in dem Gasreste noch enthalten: n Volume Wasserstoff, x Volume Methan, y Volume Äthylen und z Volume Kohlenoxydgas; es ist daher:

$$n + x + y + z = 0{,}79\,L + f - b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Diese brauchen zur Verbrennung:

$$\frac{n}{2} + 2x + 3y + \frac{z}{2} \text{ Volume Sauerstoff,}$$

woraus sich ergiebt:

$$\frac{n}{2} + 2x + 3y + \frac{z}{2} = 0{,}21\,L - f + e \qquad 2).$$

Es sind also im ganzen vorhanden vor der Verbrennung:

$$\frac{3n}{2} + 3x + 4y + \frac{3z}{2} \text{ Volume;}$$

nach der Verbrennung:

$$n + 3x + 4y + z \text{ Volume.}$$

Bei der Verbrennung verschwinden also $\frac{n}{2} + \frac{z}{2}$ Volume, d. h. es ist:

$$\frac{n}{2} + \frac{z}{2} = 100 - b + L - 100 + d + n + 2x + 2y,$$

oder:

$$\frac{n}{2} + 2x + 2y - \frac{z}{2} = b - d - L \qquad 3).$$

Zieht man von dem Volum nach der Verbrennung	$n + 3x + 4y + x$
das entstandene und kondensierte Wasser . .	$n + 2x + 2y$
ab, so bleiben	$x + 2y + z$

Volume Kohlensäure, oder mit anderen Worten, es ist:

$$x + 2y + z = e - d \quad . \quad . \quad . \quad 4).$$

Wir haben daher folgende vier Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned} n + x + y + z &= 0{,}79\,L + f - b \\ \frac{n}{2} + 2x + 3y + \frac{z}{2} &= 0{,}21\,L - f + e \\ \frac{n}{2} + 2x + 2y - \frac{z}{2} &= b - d - L \\ x + 2y + z &= e - d, \end{aligned}$$

aus welchen sich die gesuchten Volume an H, CH_4, C_2H_4 und CO leicht berechnen lassen.

Es ergeben sich daher zur Berechnung der Analysen folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} CO_2 &= a \\ O &= b - a \\ N &= 100 - f - 0{,}79\,L \\ CO &= 2\,(- d + f - 0{,}21\,L \\ H &= -2\,b + 4\,d - 2\,f + 2{,}42\,L \\ CH_4 &= 2\,b - 5\,d - e + 4\,f - 2{,}84\,L \\ C_2H_4 &= -b + 3\,d + e - 3\,f + 1{,}63\,L, \end{aligned}$$

von denen man die drei letzten zur Vereinfachung der Berechnung transformieren kann in:

$$\begin{aligned} H &= -CO - 2\,d + 2\,f + 2\,L \\ CH_4 &= 2\,CO + d - f - g - 2\,L \\ C_2H_4 &= -1{,}5\,CO - \frac{d}{2} + g + L. \end{aligned}$$

(Österr. Ztschr. **30.** 595—96. 4. Nov. Neuberg.)

Otto Freih. v. d. Pfordten, *Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure.* (Ber. Chem. Ges. **15.** 1929—30. 2. Okt. [7. Aug.]).

Thomas S. Gladding, *Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.* (Journ. of Amer. Chem. Soc. Chem. N. **46**. 213—15. 10. Nov.).

Al. Mollenda, *Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten durch Titration mit Soda und Ätzlauge.* In Superphosphaten, die, wie dies zumeist der Fall, frei sind sowohl von freier Schwefelsäure wie von freier Phosphorsäure, bestimmt Vf. die lösliche Phosphorsäure in folgender Weise. 10 gm gepulverten Superphosphates werden vier Stunden lang mit $^1/_2$ Liter Wasser gemischt, filtriert und vom Filtrate sofort einige Partien zu je 100 ccm entnommen. Diese Flüssigkeitsmenge, entsprechend 2 gm Superphosphat, wird zum Sieden erhitzt, dann überschüssiges oxalsaures Natron zugesetzt und, sobald sich der ausgeschiedene oxalsaure Kalk abgesetzt hat, filtriert und gut ausgewaschen. Das mit Lackmustinktur versetzte Filtrat wird dann unter stets sich wiederholendem Kochen mit Sodalösung (2 ccm = 0,053 gm Na_2CO_3) bis zum dauernden Bläulichwerden titriert und der Gehalt nach der Gleichung:

$$2\,NaH_2PO_4 + Na_2CO_3 = 2\,Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$$

berechnet; (1 ccm Na_2CO_3 = 0,071 gm P_2O_5).

Die Resultate (I) stimmen sowohl mit jenen durch Titration mit essigsaurem Uran (II) als auch mit jenen nach der gewöhnlichen gravimetrischen Methode erhaltenen gut überein:

I	II	III	
8,37 p. c.	8,36 p. c.	8,47 p. c.	
10,6	10,4	10,8	
11,0	11,2	10,9	
18,8	19,0	19,2	
15,4	15,8	15,6	etc.

Wird aufgeschlossenes Knochenmehl titriert, so ist das Titriergefäfs auf weifses Papier zu stellen, da die Lösung gelb gefärbt ist; nach beendeter Titration ist die Lösung bei Anwendung von Lackmus als Indikator graugrün gefärbt. Bei Ammoniaksuperphosphaten, sind die Resultate minder genau, weil $(NH_4)_2SO_4$ beim Kochen mit Soda Zersetzung erleidet, so dafs der P_2O_5-Gehalt zu hoch gefunden wird. Nimmt man zur Titration statt Soda Ätzlauge, so kann in der Kälte titriert werden; die Resultate sind ebenso genau. Ja es können dann in der Kälte selbst Ammoniaksuperphosphate mit gutem Erfolge titriert, und kann die Ausfällung von Kalk mittels oxalsaurem Ammonium statt Natron ausgefällt werden.

Hat man Superphosphate vor sich, die freie Säuren enthalten, so titriert man die Auslaugeflüssigkeit zunächst vorsichtig mit normaler Sodalauge bis zu jenem Momente, wo sich die Flüssigkeit dauernd trübt. Die verbrauchte Laugenmenge entspricht der freien Säure. Es wird dann eine zweite Partie der Probeflüssigkeit wie gewöhnlich mit Oxalat gefällt und titriert, nachdem man ihr jedoch zuvor jene durch die Vorprüfung ermittelte Laugenmenge zugesetzt hat. Titriert man mit Lauge in der Kälte, so kann auch Phenolphtaleïn oder Phenacetolin als Indikator genommen werden. (Listy chem. **6**. 220—28. Mai).

Jál, *Zur Bestimmung der unterphosphorigen Säure.* Mittels Chamäleon kann man, entgegen Péan de Saint-Gilles' Behauptung, phosphorige oder unterphosphorige Säure titrieren, sobald Chamäleon im Überschusse und bei Siedhitze angewendet wird. Kalt wirkt es sehr langsam ein, und oxydiert sich die unterphosphorige Säure nicht bis zur Phosphorsäure. Der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung wird also bei Siedehitze Chamäleon in doppelt so grofser Menge zugesetzt, als zur beginnenden Ausscheidung eines braunen Niederschlages notwendig war. Nach $^1/_4$ stündigem Kochen wird der Überschufs mit titrierter Oxalsäure entfernt und mit Chamäleon zu Ende titriert. Wird ein zu grofser Überschufs an Chamäleon genommen, so sind die erhaltenen Resultate zu hoch; zu kleiner Überschufs macht andererseits längeres Kochen notwendig. Die Schwefelsäure wirkt, sobald ihre Menge dem Verhältnis von 1 : 50 entspricht oder noch höher ist, auf unterphosphorige Säure nicht zersetzend ein. Diese Methode gab 99,60—100,40 statt 100,00. (Anzeige der böhm. Naturf. Vers. 63. Mai.

Fr. Stolba, *Bestimmung der Kohlensäure in Sodawasser.* Der Stöpsel der tarierten Flasche wird mittels eines hohlen, mit einem Hahne versehenen Cylinders angebohrt und die entweichende Kohlensäure langsam durch einen Trockenapparat ins Sammelgefäfs geleitet. Sobald die Gasentwicklung nachläfst, wird die Flasche im Wasserbade auf 70—80° C erhitzt, zum Schlusse die Gasentwicklung noch durch Saugen unterstützt. Nach zweistündigem Erhitzen wird die Flasche auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, der Gasrest aus der Flasche gesaugt, alsdann eine Zeit lang Luft durch den Apparat streichen gelassen und durch Wägung der Natronkalkröhre die Menge absorbierter CO_2 bestimmt. In einem

Teile des übriggebliebenen Wassers werden durch Titration die Carbonate bestimmt und so die im Wasser in Form von Carbonaten enthalten gewesene CO_2 Menge berechnet. In einem zweiten Teile endlich wird die gesamte darin noch enthaltene CO_2 entweder durch Fällen mit Barytwasser und weitere Analyse des Niederschlages oder besser in der Weise bestimmt, daſs die CO_2 durch Zuthat konzentrierter Schwefelsäure und längeres Kochen, sowie Durchleiten von Luft ausgetrieben und getrocknet mittels Natronkalk aufgefangen wird. (Listy chem. **6.** 279—80. Juli. Prag. Techn. Labor. der böhm. Technik).

H. von Jüptner, *Bestimmung von Silicium in Eisen und Stahl.* Nach Drown und Shimer (**81.** 466) wird das Eisen in Salpetersäure gelöst, zur wenigstens hauptsächlichen Vertreibung derselben mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, mit Wasser verdünnt, möglichst heiſs filtriert, der Rückstand erst mit heiſsem Wasser, dann mit Salzsäure, schlieſslich wieder mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und als Kieselsäure gewogen, während nach der gewöhnlichen Methode, wie bekannt, die Späne in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand getrocknet, mit kohlensaurem Kalinatron geschmolzen, abermals mit verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert, der Rückstand getrocknet, geglüht und ebenfalls als Kieselsäure gewogen wird. Die erstere Methode gab, wenn die Salpetersäure vollständig ausgetrieben worden war, vollkommen befriedigende Resultate. Es wurden erhalten A. nach der Methode von Drown und Shimer und B. nach der alten Methode:

A.	1,252	1,190	1,323	1,809	1,305	1,499	1,501	0,516	0,690
B.	1,247	1,179	1,306	1,709	1,289	1,482	1,499	0,503	0,680

ebenso auch, wenn sie in der Art modifiziert wurde, daſs gleich zum Auflösen der Späne Nitroschwefelsäure (ein Gemisch von drei Volumen verdünnter Schwefelsäure von 1,13 spez. Gewicht und ein Volum Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht) angewendet, im übrigen aber wie früher verfahren wurde.

A. Modifizierte Methode von Drown und Shimer, B. alte Methode:

A.	0,126	0,123	1,321	1,396	0,920
B.	0,117	0,109	1,315	1,379	0,911.

Wurde jedoch die Salpetersäure nicht vollständig ausgetrieben, so blieb ein Teil der Kieselsäure gelöst, und man erhielt zu niedere Resultate:

A.	0,698	0,738	0,337	1,202
B.	1,017	1,641	0,725	1,365.

Infolge dessen wurde die salpetersaure Lösung zur Trockne gebracht, dann mit verdünnter Schwefelsäure (1,13 spez. Gewicht) aufgenommen, bis zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt, neuerdings erhitzt und heiſs filtriert. Im übrigen wie früher verfahren. Die Resultate waren vollkommen befriedigend.

A. neue Methode, B. alte Methode:

A.	0,989	1,627	0,641	1,347	1,530	0,541
B.	1,017	1,641	0,648	1,365	1,581	0,550.

Ebenso befriedigende Resultate erhielt man auch, wenn man die salzsaure Lösung der Eisenspäne zur Trockne brachte, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelte, filtrierte, mit Salzsäure und heiſsem Wasser wusch, trocknete, glühte und wog:

A.	0,972	1,930	0,627	1,339
B.	1,017	1,641	0,648	1,365.

Schlieſslich sei noch erwähnt, daſs man viel an Zeit gewinnen kann, ohne an der Richtigkeit der Analysen im mindesten zu verlieren, wenn man das Filter samt dem darauf befindlichen Rückstand, ohne es vorher zu trocknen, in den Platintiegel bringt, denselben zudeckt und das Trocknen direkt im Platintiegel in der Art vornimmt, daſs man den Deckelrand durch eine untergestellte Flamme erhitzt. (Österr. Zeitschrift **30.** 571—72. 28. Okt.).

Edmond Dreyfus, *Bestimmung des Kalis in den Düngemitteln.* Wenn man das Düngemittel zu diesem Zweck kalciniert, so können beträchtliche Fehler entstehen, infolge der Verflüchtigung eines Teiles der Kaliverbindungen. Um dies zu vermeiden, schlägt der Vf. vor, die Substanz zuerst mit Schwefelsäure von 66° Be. zu behandeln, um das Kaliumnitrat, bez. -chlorid in nichtflüchtiges Sulfat zu verwandeln. Die Schwefelsäure greift das Düngemittel energisch an und erleichtert das Einäschern. Hach dem Glühen

wird der Rückstand mit siedendem, destilliertem Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, erschöpft und die filtrierte Flüssigkeit nach dem Abkühlen auf 500 ccm gebracht. Von dieser Lösung nimmt man 50 ccm (bei Anwendung von 10 g Substanz) welche 1 g derselben entspricht. Nachdem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt hat, setzt man bis zur stark alkalischen Reaktion Barytwasser hinzu, wodurch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Magnesia etc. gefällt werden. Die filtrierte Flüssigkeit wird abermals zum Sieden erhitzt, dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzt, um den überschüssigen Baryt zu fällen, und die letzten Spuren des Kalkes werden durch einige Tropfen oxalsaures Ammoniak beseitigt. Man dampft die filtrierte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, verjagt die Ammoniaksalze, indem man die Temperatur allmählich bis zur Rotglühhitze steigert, nimmt den Rückstand mit destilliertem Wasser auf, fällt mit Platinchlorid und reduziert das Kaliumplatinchlorid durch Oxalsäure. (Bull. Par. **38**. 162—63. 5. Sept.).

H. Schaare, Über *eine neue Methode der Schwefelcalciumbestimmung in der Knochenkohle.* Das Schwefelcalcium wird durch Wasserstoffsuperoxyd in Calciumsulfat umgewandelt. Nachdem man die Bestimmung des bereits vorhandenen Calciumsulfates in der bekannten Weise hat vorangehen lassen, durchfeuchtet man 25,0 g fein zerriebene Knochenkohle in einem etwa 300 ccm fassenden Kochkolben mit Wasser, setzt ein Gemisch von 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und 100 ccm Salzsäure hinzu und erhitzt etwa 15—20 Minuten lang in gelindem Kochen. Nach dem Erkalten gieſst man den Inhalt unter sorgfältigem Nachspülen in einen 250-ccm-Kolben, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas. 200 ccm dieses Filtrats, entsprechend 20,0 g Knochenkohle, werden in einem Becherglas, resp. Kochkolben zum Kochen erhitzt und mittels Chlorbarium ausgefällt. Nach dem vollständigen Absetzenlassen und darauf folgenden Auskochen des Niederschlages filtriert man und bestimmt in der bekannten Weise das Gewicht desselben, welches der in der Knochenkohle vorhanden gewesenen Menge schwefelsauren Calciums und der durch Oxydation des Schwefelcalciums gebildeten schwefelsauren Calciums entspricht. Nach Abzug des bei der Gipsbestimmung erhaltenen schwefelsauren Bariums bleibt die dem Schwefelcalcium entsprechende Menge schwefelsauren Bariums, aus welchem das Schwefelcalcium zu berechnen ist. (Ztschr. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **19**. 728—30. Sept. Braunschweig.)

Fr. Stolba, *Volumetrische Bestimmung von Cer, Lanthan und Didym.* Unter Beobachtung gewisser Regeln kann man Ce, La und Di aus deren Lösungen vollständig in Form von Oxalaten ausfällen, die beim Glühen an der Luft in die entsprechenden Oxyde übergehen.

Bestimmung des Ce. Das Ceroxalat wird in verdünnter H_2SO_4 gelöst und mit $KMnO_4$ titriert. Die Entfärbung des $KMnO_4$ geht anfänglich langsam, später rasch von statten. Das Ende der Reaktion beurteilt man entweder an der Violettfärbung oder aber, wenn diese, wie dies bei solchen Titrationen bekanntlich stets der Fall ist, geschwunden, an der alsdann an deren Stelle tretenden intensiven Gelbfärbung, herrührend von der Bildung des CeO_2-Salzes. Da letzteres neben Oxalsäure nicht bestehen kann, ist mit dem Eintreten der Gelbfärbung das Stadium vollständiger Oxydation der Oxalsäure unzweifelhaft angedeutet. Resultate befriedigend (46,92 p. c. statt 46,61 p. c. Ce_2O_3).

Bestimmung des La. Das Verfahren ist das gleiche wie oben, die Grenze ist mit der Violettfärbung gegeben (gef. 46,55 p. c. statt 46,29 p. c. La_2O_3). Vf. versuchte mit gutem Erfolge auch die alkalimetrische Bestimmung von La_2O_3, über die er später berichten wird.

Bestimmung des Di. Ausführung wie oben. Die schwache Rosafarbe der entstehenden DiO_2-Salze beeinträchtigt die Beobachtung der Schluſsreaktion nicht. Die gefundenen Ziffern waren regelmäſsig etwas zu hoch, wahrscheinlich ist auch das Atomgewicht des Di mit 146,50 ein wenig zu hoch angenommen. (Listy chem. **7**. 52—55. Prag. Novbr. Böhm. Technik.)

Lecoq de Boisbaudran, *Abscheidung des Galliums.* (Forts. von S. 727.) Vf. beschreibt die Trennung des Galliums von Zinn und Antimon. (C. r. **95**. 703—6. [23.*] Oktober.)

Jál, *Zur Bestimmung von Wismut.* In dem mit Ammoniumcarbonat in Wismutsalzlösungen erhaltenen Niederschlage ist für Bi-Bestimmungen die Reduktion des letzteren mit Cyankalium nicht notwendig, selbst wenn die Lösung Schwefelsäure oder Salzsäure enthält. Man kann den Niederschlag nach Carnot's Methode durch Glühen im H_2S-Strome in Bi_2S_3 verwandeln. Die Resultate sind sehr genau. (Anz. d. böhm. Naturf.-Vers. 62. Mai.)

B. Tollens, Über *ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Formaldehyd.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1828—30. 2. Okt. [15. Aug.])

A. Hölzer, *Fehlerquelle beim Polarisieren.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 1932—38. 2. Okt. [11. Aug.] Göttingen.)

F. Urech, *Zur strobometrischen Bestimmung der Invertierungsgeschwindigkeit von Rohrzucker und des Übergangs der Birotation von Milchzucker zu seiner konstanten Drehung.* (Ber. Chem. Ges. **15**. 2130—33. 2. Okt. [10. Aug.] Stuttgart.)

D. Sidersky, *Bestimmung des Invertzuckers auf alkalimetrischem Wege.* Anstatt den in bekannter Weise erhaltenen Kupferoxydulniederschlag durch Trocknen, Behandeln mit Salpetersäure, Glühen und Wägen zu bestimmen, bringt ihn der Vf. nach vollständigem Auswaschen samt Filter feucht in eine Kochflasche und verwandelt ihn durch Erwärmen mit einer abgemessenen Menge Normalsalzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat in Kupferchlorid. Die überschüssige freie Salzsäure soll dann durch Normalalkalilauge titriert werden. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **19**. 779—81. Okt.)

Harvey W. Wiley, *Bestimmung von Dextrose, Maltose und Dextrin im Stärkezucker (Amylose).* 10 g des zu prüfenden Stärkezuckers werden ungetrocknet im Wasserbad gelöst, das Volum der Lösung auf 1000 ccm gebracht und diese Flüssigkeit durch FEHLING'sche Lösung reduziert. Hierdurch ergiebt sich der Gesamtgehalt an reduzierenden Substanzen, nämlich Dextrose mit einem Reduktionswert von 100 p. c. und Maltose mit einem solchen von 62 p. c. Weiter werden 10 g des Zuckers in Wasser gelöst, auf 100 ccm verdünnt und in dem 200 mm langen Rohre polarisiert, wodurch man das scheinbare spezifische Rotationsvermögen aller optisch wirksamen Körper, nämlich Dextrose = 52, Maltose = 139 und Dextrin = 193 p. c. erhielt. Von derselben Lösung werden 10 ccm mit Cyanquecksilber reduziert, wodurch in der Lösung als optisch wirksame Substanz nur das Dextrin zurückbleibt. Diese Lösung wird dann mit einem geringen Überschufs von Salzsäure versetzt, nach dem Abkühlen auf 50 ccm gebracht, in einem 500 mm langen Rohr polarisiert und die Drehung mit 2 multipliziert. Hieraus ergiebt sich das Rotationsvermögen des Dextrins allein. Der Vf. zeigt, wie man mit Hilfe dieser Daten die Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials berechnen kann. (Chem. N. **46**. 175—77. 20. Oktober.)

C. H. Wolff, *Quantitative Bestimmung eines Gehaltes von Stärkesirup im braunen Zuckersirup.* Vor längerer Zeit erhielt Vf. mit anderen Sachen von einer Polizeibehörde auch zwei Proben käuflichen Zuckersirup zugesandt, mit dem Auftrage, dieselben auf etwaige Beimischung von Stärkesirup zu untersuchen. Es war damals gerade die Arbeit von CASAMAJOR in dem Dezemberheft 1881 der Chem. N. (vgl. C.-Bl. 1882 S. 61) erschienen, welcher infolge der in Amerika stark überhand nehmenden Untermischung und Substituierung von Rohrzucker und Zuckersirup mit Stärkezucker und Stärkesirup sich eingehend mit dem Nachweis der letzteren beschäftigt hatte. Nach CASAMAJOR kann man drei verschiedene Methoden der Untersuchung anwenden. Durch Mischen von 1 Vol. Sirup mit 3 Vol. Methylalkohol ($93^1/_2$ p. c. Tralles), aus welcher Mischung sich später der Stärkesirup als eine dicke, zähe Masse am Boden des Cylinders absetzt; durch Polarisation, von der Annahme ausgehend, dafs ein reiner Zuckersirup von 40° B. seinen Hauptbestandteilen nach besteht aus circa 37—40 p. c. Zucker, 37—40 p. c. lösliche Unreinheiten, 20—25 p. c. Wasser und durch Titrierung mit FEHLING'scher Lösung, von der Thatsache ausgehend, dafs die Hälfte aller löslichen Unreinheiten im gewöhnlichen Syrup aus Glykose besteht. Es dürfen in demselben also durch FEHLING'sche Lösung nie mehr als höchstens 20 p. c. Traubenzucker angezeigt werden. Ein gröfserer Gehalt würde auf Beimischung von Stärkesirup deuten.

Von den angeführten Untersuchungsmethoden schien dem Vf. diejenige durch Polarisation die in diesem Falle passendste; in nachfolgendem teilt er das dabei eingeschlagene Verfahren mit.

Es handelte sich zunächst darum, garantiert reinen Rohrzuckersirup, sowie auch reinen Stärkesirup sich zu verschaffen, um durch Polarisation gleichwertiger prozentischer Lösungen derselben brauchbare Zahlenwerte zur Berechnung zu erhalten. Ersteren erhielt Vf. von einem sogenannten Zuckerkocher in Hamburg, welcher Industriezweig in früheren Jahren als Zuckerbäckerinnung dort grofse Ausdehnung hatte, und von denen nur reiner Rohrzucker verarbeitet wird. Den Stärkesirup verschaffte er sich durch anderweitige Vermittelung von derselben Firma, von der die Kaufleute den betreffenden Sirup bezogen hatten, und soll obige Firma den Kaufleuten in ihrem Preiscourant den Sirup zu den verschiedensten Preisen, je nach der prozentischen Beimischung von Stärkesirup offerieren.

Zur Polarisation wurden immer 10prozentige Lösungen (Gewichtsprozente) verwandt und die Polarisation selbst mit einem Polarisationsapparat von STEEG und REUTER mit genauer Kreiseinteilung (360° mit Nonius für $^1/_{10}$°) ausgeführt. Die einzelnen Grade dieses Apparates stimmen mit denen des WILD'schen Polaristrobometers fast vollständig

überein; der geringe Unterschied beruht eben in den verschiedenen Wellenlängen der Strahlen a. j. und a. D.

Die Entfärbung und Klärung der dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbten Zuckersirupe wurde in der Weise ausgeführt, daſs je 10 g derselben in einem tarierten Kolben in circa 50 g Wasser gelöst, 12 g Liqu. plumbi subacetic. zugesetzt und das Gesamtgewicht durch Zusatz von Wasser auf 100 g gebracht wurde. Nachdem tüchtig durchgeschüttelt, wurden 0,5 g Alaun und nach fernerem Umschütteln 5 g gereinigte gepulverte Tierkohle zugesetzt, das Ganze blieb unter öfterem Umschütteln bis zum anderen Tage stehen, worauf filtriert wurde unter wiederholtem Zurückgieſsen des ersten etwa trüben Filtrates.

Die nach obigem dargestellten klaren und fast farblosen 10 prozentigen Lösungen der verschiedenen Sirupe zeigten nun folgendes Verhalten im Polarisationsapparat:

A. Reiner Kandiszuckersirup (schwarzbraun). Eine 10 prozentige Lösung desselben drehte in 200 mm Rohr + 7°. Die spezifische Drehung desselben berechnete sich nach der bekannten Formel:

$$a\,j = \frac{a\,.\,100}{c\,.\,l}$$

zu + 35° (a j). Da nun ferner nach früheren Untersuchungen 1° des Polarisationsapparates bei Benutzung des 200 mm Rohres = 0,658 Gewichtsprozente Rohrzucker ist, so enthielt der Zuckersirup 46 p. c. Zucker.

B. Reiner Stärkesirup (farblos und klar). Eine 10 prozentige Lösung desselben drehte in 200 mm Rohr + 25,6°. Hieraus berechnet sich die spez. Drehung zu + 128°.

C. Sirupprobe Nr. 71 (hellbraun). Die 10 prozentige Lösung zeigte eine Ablenkung von + 19,4°. Die spez. Drehung war demnach + 97°.

D. Sirupprobe Nr. 72 (dunkelbraun). Die Ablenkung der 10 prozentigen Lösung betrug + 17,6°; die hieraus berechnete spez. Drehung + 88°.

Mit Zugrundelegung obiger berechneter Drehungscoëfficienten der verschiedenen gleichwertigen Siruplösungen berechnet sich einfach nach folgender Gleichung der Prozentgehalt der Sirupe Nr. 71 und 72 an Stärkesirup.

Sirupprobe Nr. 71, spez. Drehung der 10 prozentigen Lösung = + 97°. Ist die spez. Drehung einer 10 prozentigen Lösung von Stärkesirup = + 128°, die eines reinen Zuckersirups = + 35°, und bezeichnet man mit x die gesuchte Prozentmenge an Stärkesirup, die in Nr. 71 enthalten ist, so findet man diese durch folgende Rechnung:

$$x = \frac{100\,.\,(97-35)}{128-35} = 66{,}6.$$

Der betreffende Sirup Nr. 71 enthält demnach 66,6 p. c. Stärkesrup beigemischt.

Sirupprobe Nr. 72, spez. Drehung de 10 prozentigen Lösung = + 88°. In dieser Sirupprobe waren 57 p. c. Stärkesyrup enthalten, denn:

$$x = \frac{100\,.\,(88-35)}{128-35} = 57.$$

(Pharm. C.-H. **33.** 491—92. 19. Okt. Blankenese).

E. Geissler, *Zum Nachweis von Stärkezucker.* Im Anschluſs an die vorstehende Mitteilung von C. H. Wolff berichtet der Vf. über zwei Fälle, in welchen er eine Beimischung von Stärkezucker durch die Zuckerbestimmung vor und nach dem Invertieren sicher nachzuweisen vermochte, eine Methode, die auch Wolff erwähnt.

a. Ein weiſser Zuckersirup, welcher für Zwecke der Likörfabrikation auffallend billig angeboten wurde und deshalb zur Untersuchung gelangte. Derselbe war vollkommen klar und fast farblos, beim Vermischen mit absolutem Alkohol trübte er sich ziemlich stark, beim direkten Titrieren mit Fehling'scher Lösung ergab er 41,6 p. c. Zucker, nach dem Intervertieren durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dagegen 71,0 p. z. Syrupus simplex nach der Pharmakopöe bereitet, ergab dagegen beim direkten Titrieren nur eine Spur Zucker, nach dem Invertieren aber 63,1 p. c. Es läſst sich aus diesen Ergebnissen wohl mit Sicherheit folgern, daſs zur Bereitung des verdächtigen Zuckersirups etwa gleiche Teile Stärkezucker und Rohrzucker benutzt worden sind.

b. Ein ziemlich dunkelbraunrot gefärbter Himbeersirup. Derselbe war von unangenehmem, etwas bitterem Geschmack und ziemlich dumpfigem Geruch. Beim Vermischen mit absolutem Alkohol entstand in demselben ein starker dunkelroter Niederschlag. Der Himbeersaft lieferte 67,3 p. c. Abdampfrückstand (drei Stunden bei 105° C. getrocknet) und 0,34 p. c. Asche; beim direkten Titrieren ergab er 34 p. z. Zucker, beim Titrieren nach dem Invertieren 54,8 p. c. Zucker.

In einem zweifellos echten Himbeersirup entstanden dagegen beim Vermischen mit absolutem Alkohol nur wenige weifsliche Flocken, derselbe gab, auf gleiche Weise, wie der vorgedachte Himbeersirup behandelt, 73,2 p. c. Abdampfrückstand und 0,2 p. c. Asche, vor dem Invertieren 16,6 p. c. Zucker, nach dem Invertieren 62,2 p. c. Zucker.

Auch hier konnte wohl die Gegenwart von Stärkezucker in dem verdächtigen Himbeersirup für konstatiert erachtet werden, obgleich zu beachten ist, dafs sich auch in echtem Himbeersaft Zucker befindet, welcher kalische Kupferlösung direkt reduziert, dieser hat sich jedenfalls durch Einwirkung der Fruchtsäuren auf den Rohrzucker beim Erhitzen gebildet.

Da nun kein Anhalt vorhanden ist, wie grofs die Menge des bei der Bereitung des Himbeersaftes mit Rohrzucker entstehenden Invertzuckers ist, so versuchte Vf. noch einen genaueren Nachweis zu führen durch Polarisieren der vorstehenden erwähnten Sirupe vor und nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

Es wurden bestimmte Mengen sämtlicher vier Sirupe so mit Wasser verdünnt, dafs jede Lösung 2 p. c. des durch Titrieren ermittelten Gesamtzuckers enthielt. Von jeder Lösung wurde die eine Hälfte direkt polarisiert, die andere nach dem Invertieren (die invertierten Lösungen wurden mit $BaCO_3$ wieder neutralisiert).

Es polarisierten im kleinen STEEG'schen Apparat:

	vor dem Invertieren:	nach dem Invertieren:
Sirup (a.) mit Traubenzucker . . .	3,1°+	1,4—1,5°+
Syrupus simplex	1,5°+	0,4—0,5°—
Himbeersaft (b.) mit Traubenzucker .	3,1—3,2°+	1,3°+
echter Himbeersaft	1,4°+	0,3—0,4°—

Die Polarisation lieferte demnach den unumstöfslichen Nachweis der Verfälschung. Der rechts polarisierende Rohrzucker wird beim Kochen mit Säuren in schwach links polarisierenden Invertzucker umgewandelt, der gleichfalls rechts polarisierende Traubenzucker nicht. Da ferner die Rechtsdrehung, welche Traubenzucker bewirkt, verhältnismäfsig viel bedeutender ist als die Linksdrehung des Invertzuckers, so ist hierdurch der Nachweis leicht zu führen. (Pharm. Centralh. **23**. 524. 2. Nov.)

H. Reichardt und **C. Bittmann**, *Bestimmung des Rohrzuckers in Lösungen, welche aufser diesem noch andere optisch aktive Substanzen enthalten.* (Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. **19**. 764—79. Okt.)

A. Rémont, *Rasches Verfahren zur Bestimmung der Salicylsäure in Getränken.* In Frankreich darf nach einer gesetzlichen Vorschrift der Gehalt eines Getränkes an Salicylsäure höchstens 15 g im Hektoliter betragen. Der Vf. beschreibt eine Methode, durch welche er auf raschem Wege durch Extraktion mit Äther etc. nachweist, ob diese Grenze überschritten ist oder nicht. (C. r. **95**. 786—88. [30.*] Okt.)

8. Technische Chemie.

A. Scerbaceff, *Die Derschau'sche Methode der Wasserreinigung für Lokomotiven* und die Begutachtung dieser Methode durch die vom Verkehrsminister ernannte Kommission. Anläfslich von den russischen Südbahnen erhobener Klagen, dafs das nach der genannten Methode (mittels MgO) gereinigte (kochsalzhaltige) Wasser die Kessel rasch zerstöre, unternahm Vf. eine Reihe von Versuchen, deren Resultat ihn bestimmt, das betreffende kommissionelle Gutachten, wie auch die Methode selbst zu verwerfen. Einzelne der Versuche bieten auch einiges allgemein-chemisches Interesse; sie seien hier auszugsweise mitgeteilt. In einer Pt-Schale wurde eine Lösung von $MgSO_4$ und NaCl (1 : 2 und 1 : 3 Mol.) mittels eines Paraffinbades von 110—140° Temperatur erhitzt; aus den konzentrierten Lösungen entwich HCl, während sich MgO ausschied. Eine gleiche Lösung entwickelte beim Kochen in einer Glasretorte unter Zuthat metallischen Eisens Wasserstoffgas; anfangs wenig, mehr bei zunehmender Konzentration. Ganz wenig des Gases lieferte unter gleichen Umständen auch eine Lösung von $MgSO_4 . 7 H_2O$ allein, während Kochsalzlösung keine Gasentwicklung beobachten liefs. Als in zugeschmolzenen Röhren Stückchen metallischen Eisens einmal mit destilliertem Wasser, ein zweites Mal mit $MgSO_4$ + NaCl-Lösung und ein drittes Mal mit dem direkt einer Lokomotive entnommenen fraglichen, bereits nach DERSCHAU's Methode gereinigten Wasser (nachdem letzteres schon eine Fahrt von 1500 Werst hinter sich hatte), durch 24 Stunden auf 132° erhitzt wurde, wobei sich im oberen Teile der Röhre Palladiumstückchen befanden, gelang es dem Vf. in allen drei Fällen, aus dem Palladium H auszutreiben, am wenigsten freilich

beim destill. Wasser. Gleichzeitig wurde in allen drei Röhren Oxydation des Eisens wahrgenommen. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** 103—8. Febr.)

P. Guyot, *Industrieller Wert des rohen Alaunsteins von Tolfa.* (C. r. **95.** 693—94. [16.*] Oktober.)

Josef v. Ehrenwerth, Über den *Martin-Prozefs mit Erzen.* (Österr. Ztschr. **30.** 542—44 u. fl. 14. Okt. Leoben.)

Em. Vorbach, *Stahlerzeugung aus Phosphorgufseisen nach Thomas-Gilchrist's Methode.* Erfahrungen über diese Verfahrungsart, die in den beiden böhmischen Werken *Kladno* und *Teplice* eingeführt ist. (Listy chem. **7.** 10—15 und 43—48. Okt.-Nov.)

Ferd. Schiller, Über *Melassenosmose.* Bei vielen, namentlich „langen" Melassen ist die Reinigung mittels Osmose bei aller Mühe nicht durchführbar. Sie geht aber nach Vf.'s Erfahrung sehr glatt von statten, sobald das zur Osmose verwendete Wasser mit Salzsäure angesäuert wird. Oft trägt an den schlechten Erfolgen der Osmose auch die Qualität des Wassers (hoher Gehalt an Carbonaten alkalischer Erden) schuld; die Reinigung nach Bérenger-Stingel hilft dabei nur teilweise, wohingegen auch hier Zusatz von Salzsäure zu unerwarteten Erfolgen führt. (Listy chem. **6.** 219—21. Mai.)

K. Kruis, *Kritische Bemerkungen zur Arbeit der Spiritusfabriken.* Vf. studierte den Chemismus der Spiritusfabrikation in Österreich, um sich über dessen quantitative Verhältnisse Aufklärung zu verschaffen. Er kam dabei zu der Überzeugung, dafs die übliche Art und Weise der Fabrikation ganz verwerflich ist; bei der besten Arbeit erreicht man in Österreich nicht einmal jene Ausbeute, die z. B. in Deutschland als unzureichend gilt. Die Ausbeute beträgt für 1 kg Stärke nur 51—52 l p. c. Weiter macht Vf. einige analytische Bemerkungen. Er schliefst sich ganz Soxhlet's Ansicht an, dafs man volumetrisch mit Fehling'scher Lösung genauer und verläfslicher arbeiten kann, als ponderal und kombiniert die Soxhlet'sche Methode mit jener von Reischauer in folgender Weise. In eine Reihe möglichst gleich geformter Gefäfse (z. B. Eprouvetten) werden verschiedene, sich stufenweise wenig voneinander unterscheidende Mengen Fehling'scher Lösung, deren Titer auf chemisch reine, wasserfreie Dextrose gestellt ist (z. B. 3,000 ccm, 3,025 ccm, 3,050 ccm etc.) gethan, sodann in alle das gleiche Volum jener Flüssigkeit, worin die Dextrose bestimmt wird. Alle die Gefäfse werden nun in siedendes Wasser gebracht und eine Viertelstunde darin gelassen, herausgenommen, in einer Reihe aufgestellt und durch Vergleich jenes Gefäfs herausgefunden, worin alles Kupfer reduziert ist. Endlich fand Vf., dafs man bei der Inversion von Dextrose und Maltose die besten Resultate erzielt, wenn man 2 p. c. H_2SO_4 und eine Temperatur von 115° durch drei Stunden einwirken läfst. (Anz. d. böhm. Naturf.-Vers. **61.** Mai.)

Fr. Chodounsky, *Einige Beobachtungen über die Biergärung.* (Listy chem. **7.** 15—19. Okt.)

E. R. Moritz und **A. Hartley,** Über die *Mengen der Eiweifsstoffe, welche aus Malz durch verschiedenartiges Wasser ausgezogen werden.* Die Vff. behandelten Malz mit destilliertem Wasser und ferner mit Wasser, welches NaCl, resp. $MgSO_4$ und Na_2CO_3, $Ca(NO_3)_2$ etc. enthält, und bestimmten in dem Extrakt den Stickstoff. Die Versuche zeigten, dafs das Wasser die wenigsten Eiweifskörper extrahiert, Kochsalz steigert das Verhältnis nicht sehr, aber Calciumsalz, besonders das Nitrat, bedeutend. (Chem. N. **46.** 220. 10. [2.] Nov. London. Chem. Soc.)

A. Kalantaroff, *Analyse einiger russischen Käse.* (Zurn. rusk. chim. obsc. I. 155—56. März.)

K. Lykora, *Erdfarben von Klein- und Grofs-Horousau und Straka.* In der Nähe der genannten Ortschaften in Böhmen (nächst der Station Ouval der Staatsbahn) sind gegenwärtig von einer Gesellschaft in Betrieb gesetzte mächtige Lager von Erdfarben aufgefunden worden, deren Vorrat für Jahrhunderte zu genügen verspricht. Die Farben repräsentieren alle möglichen Nuancen von gelb, orange, rot, grün, braun, selbst blau und violett bis schwarz, andererseits bis weifs, von oft bewunderungswürdiger Reinheit. Vf. teilt die Analysen einer Reihe solcher Produkte mit, wie sie zum Teil auch schon in Handel gebracht werden. (Listy chem. **6.** 209—16. 265—79. Mai-Juli.)

A. Potilitzin, *Zusammensetzung der das Petroleum begleitenden und aus Schlammvulkanen geworfenen Wässer.* (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** I. 300—10. Okt. [2. Septbr.] Warschau.)

A. Lidoff, *Analyse eines Petroleumkoks.* Bei der Gasbereitung aus Petroleum bleibt in den Retorten ein sehr harter, glänzender Koks von stahlgrauer Farbe zurück, dessen Menge durchschnittlich $1^1/_2$ Pud per Retorte und 60 Pud Petroleum beträgt. Bei dem höchst geringen Aschengehalte des Petroleums war a priori zu erwarten, es werde dieser Koks den Steinkohlenkoks an Qualität übertreffen. Die Untersuchung desselben führte zu folgenden Ziffern: Spez. Gew. 1,82, H 0,65, C 94,27, Asche 4,52 p. c. Letztere enthielt 76,71 p. c. Fe_2O_3, 5,48 p. c. CaO, 15,07 p. c. in Säure unlöslichen Rückstand,

Dabei ist der Petroleumkoks schwieriger verbrennlich als gewöhnlicher Koks. Aller dieser Eigenschaften wegen hält ihn Vf. zur Erzeugung von Elektrodenplatten und von Kohlen zur elektrischen Beleuchtung für besonders geeignet. Den hohen Gehalt der Asche an Eisen leitet Vf. von der Einwirkung des Petroleums auf die eisernen Retortenwände ab. (Zurn. rusk. chim. obsc. **14.** I. 323—24. Okt.).

Fr. Sebor, *Die Ammoniakgewinnung aus Teerwässern.* (Listy chem. **7.** 6—20. Oktober. Prag).

Kleine Mitteilungen.

Wirkung von Holzkohle auf Goldchloridlösung, von George A. König. Der Vf. hat eine Reihe von Versuchen über die Ausfällung von Gold aus seinen Lösungen durch Holzkohle gemacht, deren Resultate er in dem Journal of the Franklin Institute veröffentlicht. Folgende Möglichkeiten ergaben sich: Das Gold könnte durch die alkalischen Carbonate der Aschenbestandteile ausgefällt sein, oder die in der Kohle kondensierten Gase könnten als reduzierende Agenzien wirken, oder die Wirkung könnte nur eine physikalische sein, zu den sogen. katalytischen Erscheinungen gehören, oder endlich der Kohlenstoff könnte oxydiert sein durch Goldchlorid und Wasser entweder zu Kohlenoxyd oder zu Kohlensäure. Vf. befreite zuerst die Holzkohle von jeglichen unorganischen Bestandteilen, indem er sie zwölf Stunden lang mit Salz- und Fluorwasserstoffsäure digerierte und mit verdünnter Säure und Wasser auswusch. Dann kochte er 30 g 30 Minuten lang in Wasser, um alle verdichteten und eingeschlossenen Gase auszutreiben. Eine gemessene Goldchloridlösung, entsprechend 1,452 g metallischen Goldes, wurde zugesetzt, zwei Stunden stehen gelassen, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden war, und nun war die Holzkohle mit Gold bedeckt. Um festzustellen, wieviel Gold durch chemische Aktion ausgefällt worden war, wurde die Lösung gekocht, während ein Luftstrom durch die Flasche hindurch und dann durch einen Geissler'schen Kaliapparat, der mit wässeriger Lösung von Bariumhydrat gefüllt war, geleitet wurde. Nach 15 Minuten war eine Quantität Bariumcarbonat, entsprechend 0,0036 Kohlenstoff ausgefällt. Es war also nur ungefähr $^1/_{20}$ des Goldes durch die Wirkung der Holzkohle ausgefällt worden, und Vf. bemerkt, daſs eine schärfere Prüfung der Holzkohle eine bemerkbare Differenzierung in der Goldablagerung zeigte, da einige Stücke einen glänzenden und andere einen matten Überzug hatten, während andere durchaus gar keinen besaſsen.

Derselbe machte ein zweites Experiment, um die Annahme zu prüfen, daſs etwas Gold durch chemische Aktion gefällt werde. Wenn dies der Fall wäre, so würde Lampenruſs viel schneller wirken. Demgemäſs wurden 6 mg Lampenruſs, welche zuvor stark erhitzt und gewaschen waren, zu 100 ccm einer Lösung, welche 0,2 g Gold als Chlorid enthielt, hinzugesetzt und gekocht. Nach dem Filtrieren und Glühen wurde gefunden, daſs 0,0495 g oder fast $^1/_4$ der in der Flüssigkeit enthaltenen Quantität ausgefällt worden war. Obschon Vf. nicht beansprucht, daſs diese Experimente dieses ganze Gesichtsfeld abschlieſsen, hält er daran fest, daſs sie eine gleichlaufende physikalische und chemische Wirkung anzuzeigen scheinen, die erstere abhängig von der Oberflächen- und Kapillarbeschaffenheit der Holzkohle, da Lampenruſs durchaus nicht in physikalischem Sinne wirkt, die letztere abhängig von der Oxydation des Kohlenstoffes zu Kohlensäure. (The Engineering and Mining Journal. 6. Mai; Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41.** 412—13. 13. Okt.)

Inhalt: Allen, C. L., Analyse zweier Jade 819. — Barner, F., Krystallographische Unters. von α-β-Dinitroparaxylol u. Dinitroparaxylol (93°) 817. — Chodounsky, Fr., Biergärung 830. — Cross, W., u. W. F. Hillebrand, Interessante Mineralien von Pike's Peak 817. — Dana, E. S., Krystalle von Monazit 817. — Dreyfus, E., Best. des Kalis in Düngemitteln 825. — Ehrenwerth, J. v., Martinprozeſs mit Erzen 830. — Geissler, E., Nachw. von Stärkezucker 828. — Gladding, Th. S., Best. der Phosphors. als Magnesiumpyrophosphat 824. — Guyot, P., Alaunstein von Tolfa 830. — Hölzer, A., Fehlerquelle beim Polarisieren 827. — Jál, Best. der unterphosphorigen Säure 824; Best. von Wismut 826. — Janecek, G., Agramer Leitungswasser 819. — Jüptner, H. v., Berechnung von CO, H, CH_4, C_2H_4 und N aus der Verbrennung 822; Berechn. von Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen aus den Resultaten der verbrennung einer Gasanalyse 821; Best. des Kohlenoxydes mit der Bunte'schen Gasbürette 820; Best. von Silicium in Eisen u. Stahl 825. — Kalantaroff, A., Analyse von russischem Käse 830. — König, G. A., Einw. von Holzkohle a. Goldchlorid 831. — Knopp, H., Krystallüberwachsungen 817. — Kruis, K., Bemerkungen zur Arbeit der Spiritusfabriken 830. — Laar, C., Anwendung von Diphenylamin und Anilin in der qualitativen Analyse 820. — Lecoq de Boisbaudran, Abscheidung des Galliums 826. — Lidoff, A., Petroleumkoks 830. — Ljubavin, N., Eisenmanganerz von St. Petersburg 817. — Lykora, K., Erdfarben 830. — Massie, F. A., Mimetesit aus Nevada 819. — Mollenda, A., Bestimm. der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten 824. — Moritz, E. R., und A. Hartley, Mengen der Eiweiſsstoffe, die aus Malz ausgezogen werden 830. — Musgrave, R. N., Albit a. Virginia 818. — Nilson, L. F., Thorit von Arendal 819. — Page, W. T., Allanit 817; Metallisches Eisen mit gediegenem Golde aus Virginia und Nordcarolina 818; Kupfersulfid aus Colorado 819. — Penfield, S. L., Monazit 817. — Pfordten, O., Freih. v. d., Bestimm. der Phosphorsäure 823. — Potilizin, A., Zusammens. der das Petroleum begleit. Wässer 830. — Reichardt, H., und C. Bittmann, Best. des Rohrzuckers in Lösungen 829. — Ré-

mend 819; Gold- und Silberlegierungen aus Columbia 819; Gediegenes Palladiumgold aus Brasilien 819; Meteoreisen aus Virginia 820. — Sebor, Fr., Ammoniakgewinnung aus Teerwässern 831. — Sidersky, D., Bestimmung des Invertzuckers 827. — Sloane, B. E., Helvin aus Virginia 818. — Stoklasa, J., Geochemische Verhältnisse der böhm. Kreideformation 819; Stickstoffverbb. in Meteorwässern 820. — Stolba, Fr., Best. der Kohlens. in Sodawasser 824; Volumetr. Bestimm. von Cer, Lanthan, Didym 826. — Thresh, J. C., Mineralwasser von Buxton 820. — Tollens, B., Ammoniakalische Silberlösung als Reagens auf Formaldehyd 826. — Urech, F., Best. d. Invertierungsgeschwind. von Rohrzucker 827. — Vorbach, E., Stahlerzeugung aus Phosphorgufseisen 830. — Wiesner, E., Turmalingranit 817. — Wiley, H. W., Best. v. Dextrose, Maltose und Dextrin im Stärkezucker 827. — Wolff, C. H., Bestimmung von Stärkesirup im braunen Zuckersirup 827.

ANZEIGEN.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg und Leipzig.

Soeben erschien:

General-Register zum Chemischen Centralblatte. III. Folge. I.—XII. Jahrgang. (1870—1881). Bearbeitet von Dr. R. Arendt. Zweite Lieferung. (Autorenregister Kriloff—Wislicenus.) Zehn Bogen Lex. 8. Preis 5 M.

Vorzügliches Festgeschenk für Pharmazeuten.

Verlag von **Friedrich Vieweg** und **Sohn** in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien vollständig:

Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie

bearbeitet von

Dr. Ernst Schmidt,

Prof. der Chemie u. Pharmazie an der Universität zu Halle.

Zwei Bände. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und zwei farbigen Spektraltafeln. gr. 8. geh. Preis 43 M.

Ein renommierter Apotheker sucht bei sehr bescheidenen Ansprüchen Stellung als Laborant in einer Fabrik chemischer und pharmazeutischer Präparate. Näheres durch Dr. Arthur Meyer, Assistent am pharm. Institut der Universität Strafsburg i. E.

Heinrich Bruck, Frankenstein, Schlesien

liefert zu billigen Preisen:

Magnesia, feinst gebeutelt, **Elfenbeinschwarz, Talcum, Graphit, Caput mortuum, roten Bolus, Dextrin, Spat** und **Quarzmehle.**

Redaktion: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Dreizehnter Jahrgang. 1882.

I. Autoren-Register.

Abelscher Petroleumprüfungsapparat 693.
Abney, Ferrooxalatcitrat-Entwickler 268.
Adlerskron (H. B. v.), Zusammensetzung von Saccharat, Saccharatsaft und Füllmasse 412.
Agthe (E.), Best. von Phosphor in Eisen und Stahl 605.
Aillaud, Analyse von Wässern des Isthmus von Panama 644.
Akerman (R.), Rosten des Eisens 773.
Alen (J. E.), δ- und ε-Dichlornaphtalin 9.
Alexejeff (P.), Krystallform des Azobenzols 761.
Alexejeff, (P.) und Kisel (A.), Azocuminsäure 797.
Alexejeff (V.), Modifikation des Mendelejeff'schen Pyknometers 225. — Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten 328. — Darst. von Phenolhydrat 486. — Die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet 677. — Einfluſs des Aggregatzustandes auf die Löslichkeit 739. — Gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten 763.
Allard, Le Blanc (F.), Joubert, Potier und Tresca, Secundäre Säule von Faure 289.
Allen (C. L.), Analyse zweier Jade 879.
Allihn (F.), Reduktionsvermögen des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung 731.
Amthor (C.), Reifestudien an Trauben 383. — Best. des Weinsteins und der Weinsäure 522. — Siehe: Musculus.
André (G.), Oxychloride des Magnesiums 218. — Ammoniakalische Zinkchloride 389. — Oxychloride des Zinks 438.
Andreasch (R.), Synthesen der Sulfhydantoine mittels Thioglykolsäure 220. — 361. — Gemischte Alloxantine 634. — Cyamidoamalinsäure 635. — Dimethylglyoxylharnstoff, ein Reduktionsprodukt des Cholestrophans 635. — Siehe: Maly.
Andresen (M.), Siehe: Schmitt.
Andrews (Cl. W.), Siehe: Hill.
Anschütz (R.), Über Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure 203. — Rechtsweinsäure u. Linksäpfelsäure 203.
Anschütz (R.) u. Bennert (G.), Einw. von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure 356.
Antweiler und Breidenbend, Bestimm. des Zuckers im diabetischen Harn durch Gärung 648.
Armstrong (H. E.), Substitutionsgesetze in der Naphtalinreihe 178. — Ueber Wertigkeit 273.
Armstrong (H. E.) und Graham (N. C.), Substitutionsgesetz in der Naphtalinreihe 119.
Arnold (C.), Harnstoffbest. nach Quinquaud 235. — Freie Fettsäure in frischer Kuhmilch 530. — Titration des Harnstoffs 532. — Farbenreaktion der Alkaloide 647. — Reaktion des Narceïns 647.
Arth, Einw. von Cyan auf Natriummenthol 363.
Atkinson (R. W.) und Yoshida (H.), Pfeffermünzcampher 184.
Atterberg (A.), Aether. Öl von Pinus Pumilio 50.
Aubin (E.), Siehe: Müntz.
Austen (P. T.) und Wilber (F. A.), Fällung der Titansäure 706.

Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh., Umwandlung der Naphtole in ihre entsprechenden Monamine 735.
Bässler (P.), Analyse wildwachsender Vogelwicken 381.
Baeyer (A.), Verbb. der Indigogruppe 221. 362. — Phenolphtaleïnanhydrid und Konstit. des Fluoresceïns 677. — Verbb. der

Phtalsäure mit den Phenolen 677. — Darst. von p-Nitrobenzaldehyd 735.
Baeyer (A.) u. Bloem (F.), o-Amidophenylpropiolsäure und Derivate 710.
Baeyer (A.) und Landsberg (L.), Synthesen mittels des Phenylacetylens und seiner Derivate 221.
Baeyer (A.) und Oekonomides (Spir.), Isatin 710.
Ballatscheano (C.), Siehe: Ballatscheano (J.).
Ballatscheano (J.) und (C.) u. (H.) Trenk Wasserdichtmachen von Häuten 736.
Bamberger (E.), Verbb. von Phenylsenföl mit Säureamiden 72. — Einw. von kohlensaurem Guanidin auf Phenylsenföl 118. — Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfurethan) 708.
Bamberger (E.) und Philipp (J.), Verbb. von Arsen und Jod 68.
Barbieri (J.), Siehe: Schulze (E.).
Bardsky (M.), Oxydation ätherischer Öle an atmosphärischer Luft 803.
Barlow (W. H.), Mechanische Eigenschaften des Aluminiums 777.
Barner (F.), α- und β-Dinitroparaxylol und Dinitroparaxylol 817.
Barr (R. L.), Siehe: Michael, Siehe: Mills.
Barret (E. L.), Siehe: Wood.
Barth (L. v.) u. Kretschy (M.), zur Pikrotoxinfrage 180.
Barth (L. v.) und Schreder (J.), Einw. von schmelzendem Ätznatron auf Orcin und Gallussäure 664.
Barth (M.), Über Trinkwasser 507. — Siehe: Nessler.
Bartoli (A.) u. Papasogli (G.), Synthese neuer organ. Verbb. durch Elektrolyse 161. — Synthese organischer Verbb. durch Elektrolyse 470. — Elektrolyse binärer Verbb. mittels Kohleelektroden 750.
Bastelaer (A. van), Analyse der Butter 781.
Baubigny, Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nickel- und Eisensalze 418. — Umwandl. der Amide in Amine 760.
Baubigny (H.), Nickelsulfhydrat 453; Einfl. der Spannung des Schwefelwasserstoffs auf Nickelsulfat 453. — Einw. von Wärme auf eine saure Lösung von Nickelsulfat 466. — Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nickelchlorür 618. — Einw. von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfat in essigsaurer Lösung 618.
Baudet, Mittel gegen Kesselsteinbildung 576.
Bauer (A.), Darst. eines satinierfähigen Anstriches für Pappen 736.
Bauer (E.), Über Dextran 331. — Einfl. der Invertierung auf die Gärung des Rohrzuckers 537.
Bauer (O.), Siehe: Classen.
Baumann (E.), Nachw. und Darst. von Phenolen und Oxysäuren aus Harn 403. — Ameisen- oder Termitennest 517. — Phenylmercaptursäure, Cystin und Serin 736.
Baumann (E.) und Preusse (C.), Synthetische Prozesse im Tierkörper 530.
Baumert (G.), Einw. von Natrium auf Lupinin 395; Anhydrolupinin 395. — Verarbeitung der Lupininrückstände auf salzsaures Lupinin 802.
Béchamp, Magenmikrozymen und ihre verdauende Wirkung 305.
Béchamp (A.), Mikrozymen der Magendrüsen 308; Magenmikrozymen u. Pepsin 311. — Freiwillige Gährung animal. Subst. 477. — Eiweißkörper 501. — Mikrozymen als Ursache der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes 563. — Zersetzende Wirkung organ. Subst. auf Wasserstoffsuperoxyd 563. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf den roten Blutfarbstoff und auf Hämatosin 565.
Béchamp J., Vorkommen von Prodd. der Magen- und Pankreasverdauung 312. — Albuminosen des Pankreas 395.
Becke (W. v. d.), Siehe: Krauch.
Becker (Fr.), Best. der Chlorsäure 57.
Becker (H.), Symmetrisches Nitrotoluidin 489.
Becker (P.), Metanitrodiphenylmethan 710. — Siehe: Michaelis.
Beckurts (H.), Unterscheidung der Ptomaïne von den Pflanzenalkaloïden 258.
Bedall (C.) und Fischer (O.), Chinolin 53. — α-Oxychinolin 357.
Bedson (P. P.) und Williams (W. C.), Bestimm. des spez. Brechungsvermögen fester Körper 65.
Bedu, Siehe: Palangié.
Behr (A.), Krystallisierter wasserfreier Traubenzucker 298. — Wasserfreie Krystallisation des Traubenzuckers 485.
Behrend (R.), Dimethylsulfaminsäure 679. — Substituierte Sulfamide und Amidosulfurylchloride 683.
Beilstein (F.), Petersburger Rhabarber 404.
Beilstein (F.) und Wiegand (E.), Bildung von Mesityloxyd und von Aldehyd 169. — Reaktionen des Äthylenbromids 625. — Propylenbromid 625. — Darst. von Propylen 625. — Isodibrombernsteinsäure 627. — Angelikaöl 726.
Bellamy (E.), Sicherheitsrohr für Gasentwicklungsapparate 420.
Belohoubek (A.), Rübenprefslinge und ausgelaugte Rübenschnitzel 264. — Empfindlichkeit der Preyer'schen Reaktion 519. — Prüfung ätherischer Oele 521. — Krystallisierte Kalihydrate 750.
Bender (F.), Siehe: Bernthsen (A.).
Bender (G.), Bildung eines p Amidostyrols und Paracumarsäure aus p-Nitrozimtsäure 119.
Benedikt (B. G.) und (F. L.), Anstrichmasse für Schiffe und submarine Bauwerke 736.
Benedikt (F. L.), Siehe: Benedikt (B. G.).
Benedickt (R.), Siehe: Weselsky.
Benker (F.), Fabrikation von Schwefelsäure 736.
Bennert, Siehe: Anschütz.
Bensemann (R.), Mineralquelle Kammin 186.

Benz (G.), Einw. von β-Naphtol auf wasserhaltiges Chlorcalcium-Ammoniak 71. — Amidoäthylbenzol und Äthyl-o-Amidotoluol 662.
Berger (F.), Siehe: Hönig (M.).
Berlin-Anhaltische Aktiengesellschaft, Apparat zur Trennung des Ammoniakwassers vom Teer 736.
Bernthsen Konstitution der Thiocarbaminsäurederivate und Nomenklatur der Kohlensäurederivate 140. 158.
Bernthsen (A.), Unterschwefligsaures Natron 283. — Volumetrische Stickstoffbest 409. — Tetraphenylthioharnstoff 708.
Bernthsen (A.) und Bender (F.), Derivate des Styrols 708.
Bernthsen (A.) und Friese (G.), Normale Dithiurethane 357. — Tetraphenylthioharnstoff 708.
Bert (P.) und Regnard (P.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf organ. Subst. und Fermente 478.
Berthelot, Grenzen der Elektrolyse 2. — Unters. über die Elektrolyse 17. — Isomere Zustände der Haloidsalze 85. — Zersetzung der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser 131. — Ueber die Explosionswelle 136. — Doppelhaloidsalze des Quecksilbers 210. — Verbb. des freien Wasserstoffs mit Äthylen 330. — Umw. des Kohlenstoffoxysulfides in Harnstoff und Schwefelharnstoff 333. — Wechselzersetzung der Haloidsalze des Quecksilbers durch die Wasserstoffsäuren und durch die Haloidsalze des Kaliums 370. — Doppelte Zersetzungen der Haloidsalze des Quecksilbers 374. — Wechselzersetzungen der Haloidsalze des Silbers 385. — Haloidsalze des Silbers und Kaliums 388. — Absorption der Gase durch Platin 457. — Gebrauch der Zinkkohleelemente bei der Elektrolyse 481. — Elektromotorische Kraft eines Zinkkohleelementes 546. — Reciproke Verdrängungen der Haloide 550. — Reciproke Verdrängungen der mit dem Quecksilberoxyd verbundenen Säuren 552. — Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxydes 615.
Berthelot und Ilosvay, Doppelsalze, dargestellt durch Schmelzung 439. 513.
Berthelot und Ogier, Spez. Wärme der Untersalpetersäure 321. — Spez. Wärme des Essigsäuredampfes 580.
Berthelot und Vieille, Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in Gasen 133. — Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in Gasen 324. — Fortpflanzungsgeschindigkeit der Explosion in Gasgemengen 580. — Die variable Periode, welche der Detonation vorausgeht 580.
Berwerth (F.), Chem. Zusammens. der Amphibole 643.
Besthorn (E.), Siehe: Fischer.
Bevan (E. J.), Siehe: Cross.
Beyer (B.), Derivate der Isophtalsäure 678.
Biel (J.), Spez. Gew. der wässerigen Bromwasserstoffsäure 147. — Prollius'sche Untersuchungsmethode der Chinarinden 533.
Bielschowski, Siehe: Will.
Billaudot, Verarbeitung eines Selenerzes (Zorgit) von La Plata 610.
Billitz (G.), Siehe: Lunge.
Binder (F.), Siehe: Prud'homme.
Bindschedler und Busch, Darst. von Farbstoffen durch Einw. der Halogene auf die Azoderivate des Resorcins 736.
Bing (J.), Woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten? 602.
Binz (C.), Verh. von Blut und Ozon zu einander 810.
Binz (C.) u. Schultz (H.), Chem. Theorie der Arsenwirkungen 72.
Birnbaum (K.) und Reinherz (H.), Einw. von Jod auf aromatische Silbersalze 359.
Bischof (C.), Gediegenes Blei im Thone 186.
Bischoff (C. A.), Mehrbasische Säuren der Fettreihe aus Malonsäureester 475. — Isallylentetracarbonsäureester 760. — Äthenyltricarbonsäureester 760; Monochloräthenyltricarbonsäureester 760; Propenyltricarbonsäureester 760. — s. Conrad.
Bischoff (C. A.) u. Emmert (A.), Benzylchlormalonsäureester 475. — Drei- und Fünfbasische Säuren der Fettsäurereihe 470.
Bittmann (C.), Siehe: Reichardt.
Bizio (J.), Verh. des Glykogens bei wirbellosen Tieren 476.
Blake (J.), Beziehungen zwischen dem Isomorphismus, den Atomgewichten und der Giftigkeit versch. Metallsalze 403.
Blendermann (H.), Bildung und Zersetzung des Tyrosins im Organismus 314.
Bleunard, Eiweifskörper 501.
Bleunard (A.) u. Vrau (G.), Einw. von Jod auf Naphtalin bei hoher Temperatur 364.
Bloem (F.), Siehe: Baeyer (A.).
Bloxam (W. P.), Siehe: Thomson.
Böckel (H.), Verarbeitung von Kaïnit 751.
Böckmann (Fr.), Best. des Schwefels in Pyriten 232.
Boehm (J.), Ursache der Wasserbewegung und der geringeren Lufttension in transpirierenden Pflanzen 106. 122. 138. — Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser 444.
Böhmer (C.), Diazophenole 172. — Kaliumpermanganat und Chromsäure als Absorptionsmittel für Stickoxyd 409.
Böhringer (Chr.), Siehe: Forst.
Börnstein (F.), Methylanthrachinon und Derivate 802.
Bösler (M.), o-Tolyhyldrazin 680.
Bötsch (K.), Unvollkommene Verbrennung von Gasen 193.
Böttinger (C.), Zucker der Eichenrindengerbsäure 54. — Verhalten von thioschwefelsaurem Natron gegen Brenztraubensäure 356.
Boillat (Fr.), Lehre von der Antisepsis 477.

Boisbaudran, Siehe: Lecoq de Boisbaudran.
Bokorny (Th.), Siehe: Loew.
Bollert (A.), Siehe: Liebermann.
Bolton (F. J.), und Wanklyn (J. A.), Fabrikation von künstl. Dünger 751.
Bon, Siehe: Le Bon.
Boner, H. Siehe: Meyer.
Bonneville, Salpetersäure und Salpetrigsäureäther von Zucker 751.
Bordet, Siehe: Cailletet.
Borgmann (E.), Glycerinbestimm. in Süfsweinen 522.
Borgmann (J J.), Photoelektrische Batterie für Vorlesungszwecke 737.
Bornträger (H.), Darst. von Schwefelsäure aus Sodarückständen 432.
Boudreaux, Nickel-Galvanoplastik 495.
Bouilhet, Galvanoplastik 461.
Bourcart (R.), Siehe: Nölting.
Bourgeois (L.), Künstliche Darstellung von Witherit, Strontianit und Kalkspat 405. — Siehe: Levy.
Bourgoin (E.), Einw. von Cyankalium auf trichloressigsaures Kalium 202.
Boussingault, Auftreten von Mangan an der Oberfläche der Gesteine 644.
Brame (Ch.), Verschiedene Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure 614.
Brandl (J.), Mineralien der Kryolithgruppe. 406. — Chem. Zusammens. der Kryolithgruppe 643.
Braun (F.), Elektrizitätsentwickelung als Äquivalent chemischer Prozesse 546.
Brauner (B.), Begriff d. periodischen Gesetzes der Elemente 84. — Chemie der seltenen Erdmetalle 150. — Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System der Elemente 201. — Chemie der Ceritmetalle 229. 616. — Didym 616.
Brauns (F.), Siehe: Zincke.
Bredt (J.), Einw. von Salpetersäure auf Fettsäuren 787.
Breidenbend, Siehe: Antweiler.
Bretfeld (H. v.), Wirkung äufserer Einflüsse auf die formale Ausgestaltung der Weizenpflanze 381.
Britton (B.), Normallösungen zur volumetr. Eisenbestimmung 733.
Brix (R.), Siehe: Weidel.
Brockhaus, Giftigkeit der Verunreinigungen des Kartoffelbranntweins 669.
Brouardel (P.) u. L'Hôte, Vergiftung durch Kaliumchlorat 73.
Brown (F. D.), Fraktionierte Destillation 62. 75. 90. — Apparat zur fraktionierten Destillation 101.
Brücke (E.), Nachw. von Harnstoff mittels Oxalsäure 732.
Brügelmann (G.), Ermittelung des spez. Gew. 328. — Krystallisation 522. — Krystallisationsversuche 527.
Brühl (J. W.), Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften organischen Körper und ihrer chemischen Konstitution 49. 202. — Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther 225. — Molekularrefraktion der Metakryl- und Crotonsäure 225.
Brunck (H.) und Gräbe (C.), lösliches Alizarinblau 802.
Bruneau, Siehe: Miron.
Brunnengräber (G.), Ferrum oxydatum saccharatum solubile 507.
Brunner (H.), Darst. von Farbstoffen aus Phenolen 220.
Brunner (L.), Darst. des Wetzlarer Doppelsuperphosphates 402.
Buch (C.), Einw. von Phenol auf Chlorzink-p-Toluidin und von p-Kresol auf Chlorzinkanilin 71.
Buchner (G.), Verh. des Eisenchlorides zum Albumin 502.
Buchner (W.), Einw. des Alkohols auf die Magenverdauung 249.
Buddel (F.), Bedeutung des Stärkemehlgehaltes der Radix Belladonnae 507.
Budenberg, Siehe: Schäffer.
Buonaccorsi di Pistoja, (Graf A.), Substitutionsmethode zur Gewinnung von Zuckerkalk aus Melasse 412.
Burcker (E.), Bildung der Benzhydrylpropionsäure 222. — Darst. des Phenylpropylketons 222. — Volumetr. Best. des Kalis 645. — Synthese von Säuren, Ketonen, Aldehyden und Glykolen aus der aromat. Reihe 677.
Burton (B. S.), Phosphoroxyjodid 67. — Propylderivate und Zersetzungsprodukte des Acetessigesters 344. 627.
Busch, Siehe: Bindschedler.
Busse (E.), Jodwismuttrimethylamin 181.
Butlerow (A.), Über Atomgewichte 740. — Oxydationsprodukte von Isodibutylen 754.
Byasson (H.), Best. der stickstoffhaltigen Substanz im Harn 647.

Cahours (A.) und Demarçay (E.), Bildung der zweibasischen Sebacyl- u. Korksäure 292.
Cailletet, Kompressionspumpe für Gase 431.
Cailletet (L.), Anwendung verflüssigter Gase zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen 436.
Cailletet (L.) und Bordet, Hydrate, die sich durch Druck und Ausdehnung bilden 549.
Calm (A.), Einw. v. β-Naphtol auf Ammoniumacetat 71. — Einw. von Resorcin und Amylalkohol auf Chlorcalciumanilin 71. — Umwandlung des α- und β-Naphtols in amidierte Naphtaline 363. — Amidoamylbenzol 662.
Carles (P.), Phosphor und Jod im Leberthran 247.
Carnelley (Th.), Einfluſs der Atomlagerung auf die physikalischen Eigenschaften der

Verbb. 326. — Einw. von Hitze auf Quecksilberchlorid 229. 618.
Carnot, Chromphosphat und seine Anwendung 451.
Carstanjen (E.) und Ehrenberg (A.), Knallquecksilber 345.
Casamajor (P.), Auffindung von Zuckerstärkesyrup in Rohrzuckermelassen 61. — Nachweis von Oleomargarin 252. — Neuer Filtrierapparat 419. — Volumetrische Bestimm. von Kupfer, Blei und Silber 520.
Casthelaz (J.), Jodtinktur 403.
Cazeneuve (P.), Molekulare Verb. des Camphers mit Aldehyd 177. — Ausscheidung der Harnsäure bei den Vögeln 248. — Chlorierung des Camphers 302. — Isomeres des Dichlorcamphers 497. — Neuer Monochlorcampher 498.
Cazeneuve (P.) und Didelot, Physikalische Eigenschaften des Dichlorkamphers 364.
Ceresole (M.), Nitrosoaceton und Acetessigsäure 475. — Acetessigsäuren 757.
Cervello (V.), Das wirksame Prinzip von Adonis vernalis 500.
Cervera, Erkennung von Speichelfleken 493.
Chadwick (W., Th., J.,) und Kynaston (J. W.), Reinigung der schwefelsauren Thonerde 16.
Chamontoff (N. N.), Photographie des Sonnenspektrums 21.
Chancel (G.), Stickstoffhaltige Säuren von Ketonen 295. — Apparat zur Bestimm. des spezifischen Gewicht der Gase 424.
Chandelon (Th.), Volumetrische Bestimm. des Phenols 730. — Einw. alkalischer Hypochlorite auf Phenol 763.
Chanlaroff (M.), Verh. der Thiacetsäure gegen Schwefelcyanäthyl 758.
Chapman (A.), Wiedergewinnung von Soda 16.
Chapoteaut (P.), Santelöl 396. — Über Magensaft 566. — Dasselbe 566.
Chappuis (J.), Absorptionsspektrum des Ozons 323. — Absorptionsspektrum der Übersalpetersäure 323. — Siehe: Hautefeuille.
Chastaing (P.), Komplexe Funktion des Morphins und seine Umwandlung in Pikrinsäure 179. — Pilocarpin 182. — Einw. von rauchender Salpetersäure und HCl auf das Pilocarpin 394.
Chatelier, Siehe: Mallard.
Chautard (P.), Siehe: Clermont.
Chemische Fabrik „Eisenbüttel“ Darst. von Conservesalz 16.
Chittenden (R. H.) und Ely (J. S.), Einfluſs der Peptone und gewisser anorganischer Salze auf die diastatische Wirkung des Speichels 643.
Chittenden (R. H.) u. Griswold (W. L.), Verdauende Wirkung des Speichels 250.
Chittenden (R. H.) u. Lambert (S. W.), Arsenhaltiges Wismutsubnitrat 403.
Chodounsky (F.), Biergärung 830.
Christensen (A.), Quassiin 722.
Chroustchoff (P.), Lösungswärme einiger Gemenge 611.
Ciamician (G. L.) und Dennstedt (M.), Überführung des Pyrrols in Pyridin 476. — Einw. von nascierendem Wasserstoff auf das Pyrrol 757.
Claisen (L.), Benzoylbromid 71. — Einw. von Aceton auf Furfurol und auf Benzaldehyd 71.
Claisen (L.) und Claparède (A.), Kondensationen von Ketonen mit Aldehyden 71. — Neue Bildungsweise der Cinnamylameisensäure 119.
Claisen (L.) u. Matthews (F. E.), Einw. von Wasserstoffsäuren auf Cyanwasserstoff 340. 465.
Claparède (A.), Siehe: Claisen.
Clarke (F. W.), Atomgewichte der Metalle 200. — Neue tartrantimonigsaure Salze 706.
Clarke (F. W.) und Owens (M. E.), Neue Platinverbb. 153.
Clarke (F. W.) und Perry (N, W.), Neues Mineral aus Colorado 644.
Clarke (F. W.), und Stearn (D.), Chromquecksilberverbb. 152.
Classen (A.) und Bauer (O), Elektrolytische Bestimm. und Trennungen 233.
Claus (A.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin 71. — Resorcinoxaleïn 71. — Synthese der Homologen des Anilins 361. — Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin 361. — Basen aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen 395. — Konstitution des Benzols und des Naphtalins 662. — Nitro- und Amidoanthrachinonsulfosäure 715. — — Dibrombernsteinsäure aus Diamidobernsteinsäure 757.
Claus (A.) und Dehne (M.), Dichlornaphtalin und Chlornaphtol aus β-Naphtolsulfonsäure 363.
Claus (A.) und Istel (E.), Tetrabromchinolin und Dijodchinolin 357.
Claus (A.) und Oehler (H.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtolsulfonsäure 366.
Claus (A.) und Schaare (H.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin 489.
Claus (A.) und Spruck (L.), Oxydation des Pentachlornaphtalins 711.
Clémandot (L.), Härten des Stahles durch Druck 574.
Clermont (Ph. de) und Chautard (P.), Oxydation von Pyrogallussäure in saurer Lösung 358. — Oxydation von Pyrogallussäure 486. — Purpurogallin 486.
Cleve (P. T.), Didym 451. 616. — Choloidansäure 595.
Cloëz (Ch.), Krystalle der Citronensäure 6o7. — Verhältnis von Kali und Natron in den natürlichen Wässern 189.
Cloizeaux, Siehe: Kokscharoff.

Clork und Dott, Prüfung von Chloroform 463.
Closson, Siehe: Prosper-Closson.
Cloüet (J.), Freiwillige Entzündung bengalischer Flammen 74.
Cobley (T. H.), Siehe Parry.
Collier (P.), Zuckerbestimmung mit übermangansaurem Kali 234.
Colson (A.), Diffussion der festen Körper 137. — Carbosiliciumverbb. 450. — Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Silicium 450. — Siehe: Schützenberger.
Combert (R.). Apparat zur Reinigung von Ölen und Fetten 16.
Combes, Vermeintliche Verbindung NH_2 555.
Conrad (M.), Halogensubstit. Acetessigester 759.
Conrad (M.), und Bischoff (C. A.), Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester 760.
Conrad (M.), Bischoff (C. A.) u. Guthzeit (M.), Synthesen mittels Malonsäureester 759.
Conrad (M.) und Guthzeit (M.), Chlormalonsäure und Derivate 356. — Dicarbontetracarbonsäureester 760.—Methenyltricarbonsäureester 760.
Cooke (J. P.), Siedepunkt des Antimonjodids 68. — Luftthermometer 104.
Cookson und Co., Darst. von Rotfarbe bei der Antimongewinnung in England 494.
Corne (J.), Darst. der Unterphosphorsäure 611. — Phosphorescenz und Oxydation des Phophors 611.
Cossa (A.), Hieratit 505.
Councler (C.), Aschenanalyse von Aster Amellus 381.
Councler (C.) und Schröder (J.), Neubauer'sches Verhältnis der reduzierenden Wirkung von Oxalsäure und Tannin 648.
Cowper (R.), Analyse von oxydiertem Eisen vom Schiffe „Spartan“ 284. 452. — Löslichkeit von Glas in Reagenzien 536.
Crafts (J. M.), Depression des Nullpunktes bei den Quecksilberthermometern 436. — Siehe: Friedel.
Cramer (J.), Ernährungsweise der sogen. Vegetarier 598.
Cross (C. F.) und Bevan (E. J.), Chemie der Bastfaser 172. 298. — Apparat zur Bestimm. der Schmelzpunkte 227. 424.
Cross (C. F.) und Higgin (A.), Einw. von Chromoxyd auf Schwefelsäure 152.
Cross (Wh.) und Hillebrand (W. F.), Interessante Mineralien von Pike's Peak, Colorado 817.
Cuisinier (L.), Saccharin 482.
Czimatis (L.), Phosphine 708. — Siehe: Michaelis.

Dale (R. S.) u. Schorlemmer (C.), Suberon 37. 166.
Damm (G.) und Schreiner (L.), Resorcinfarbstoffe 357.
Dana (E. S.), Krystalle von Monazit von Alexander County 817.
Danziville (E. St.), Umwandlung von Holzmasse in Glykose 32.
Darton (N. H.), Fällung der Gerbsäure durch Kupfer 299.
David (J.), Best. des Glycerins in Fetten 533.
Davis (G. W.), Siehe: Smith.
Davy (E. W.), Best. der salpetrigen Säure 603.
Debray, (H.), Reaktionen des Quecksilberchorids 460.
Debus (H.), Chem. Theorie des Schiefspulvers 538. 620.
Decaux Rationelle Methode für das Studium der Färberei 607.
Degener, Fabrikabflufswässer 252.
Dehaynin (J. G. C.), Darst. von Wassergas 32.
Déhérain und Maquenne, Zersetzung des Wasserdampfes durch elektr. Effluvien 65. — Zersetzung des Wassers durch elektr. Effluvien 65. — Verb. von Wasserstoff und Sauerstoff durch elektr. Effluvien 66. — Reduktion der Nitrate in der Ackererde 804.
Dehne (M.), Siehe: Claus.
Dehnicke (C. F.), Anstrichmasse 32.
Delacharlonny, Siehe: Marguerite-Delacharlonny.
Delafond (M.), Resultate der Stahldarstellung aus phosphorhaltigem Roheisen zu Creusot 667.
Demarçay (E.), Verdampfung der Metalle im Vakuum 616. — Siehe: Cahours.
Demarçay (M.), Valenz des Schwefels 353.
Demel (W.), Schwerverbrennliche Körper 409.
Denby (J.), Entphosphorung von Eisen 32.
Dennstedt (M.), Siehe: Ciamician.
Denucé (D.), Konservieren der Weine mit Salicylsäure 265.
Des Cloizeaux, Siehe: Kokscharoff.
Despecher (H.), App. zum Destillieren 32.
Destrem (A.), Alkoholate und ihre Zersetzung durch die Wärme 659.
Detmer (W.), Einfl. versch. Subst. auf Pflanzenfermente 46.
Deville, Siehe: Sainte-Claire Deville.
Dewal (J.), Lehre von der Dissociation 436.
Dewar und Scott (A.), Atomgewicht des Mangans 153.
Dewar (J.), Siehe: Liveing.
Deyl (M.), Böhmische Weine 12.
Dianin (A. P.), Überführung der Phenole in Diphenole durch Oxydation 762. — Oxydation des Phenols 796.
Didelot, Siehe: Cazeneuve.
Dietzell (B. E.), Entbindung von freiem Stickstoff bei der Fäulnis 504.
Dieulafait, Beauxite 12. — Borsäure 407. — Lithium und Borsäure im toten Meer 518.
Ditte (A.), Einw. saurer Lösungen auf Zinnoxydul 285. — Einw. von Salzlösungen

auf Zinnoxydul 342. — Reaktionen der Zinnoxydulsalze 343. — Zersetzung der Bleisalze durch Alkalien 355. — Einw. alkalischer Sulfide auf Zinnsulfür 454. — Einw. von Ammoniumsulfhydrat auf Zinnsulfür 456. — Einw. von Kali auf Bleioxyd 459. — Zersetzung der Salze durch schmelzende Subst. 515. — Verbb. des Zinndisulfids und des Zinndiselenids 750.
Divers (E.), Selen und Tellur in Japan 12. — Zwei Meteorite von Japan 518.
Divis-Gross, Zählapparat 412.
Dixon, Flaschen mit Tropfenzähler 101.
Dixon (H. B.), Einfl. des Wassers auf die Verb. von Kohlenoxyd mit Sauerstoff 354. — Einfl. des Wasserdampfes auf die Explosion von Kohlenoxyd und Sauerstoff 747. — Geschwindigkeit der Explosion eines Gemenges von Kohlenoxyd u. Sauerstoff mit wechselnden Mengen von Wasserdampf 748.
Djakonoff (D. J.), Spez. Wärme und Verdampfungswärme einiger Alkohole 743.
Dobbie (J. J.) und Hutcheson (J.), Neues Bleichverfahren 571.
Döbner (O.), Benzoylverbindungen 171. — Verbb. des Benzotrichlorids mit aromatischen Basen 220.
Doebner (O.) und Miller (W. v.), Base, homolog dem Chinolin 219.
Dölter (C.), Benutzung des Elektromagnets in der Chemie 185. — Mechanische Trennung der Mineralien 603.
Dogiel (J.), Chemische Theorie der Arsenwirkungen 405.
Domac (J.), Einw. der Unterchlorsäure auf Hexylen 584.
Domeier (A.) und Marzell (C. J.), Darst. von Alizarin 32.
Donald (G.), Siehe Mills.
Dorp, Siehe: Hoogewerff. — Siehe: Van Dorp.
Dott, Siehe: Clork.
Dragendorff, Analyse der Blätter des Memecylon tinctorium 382. — Gerichtliche Chemie 732.
Drechsel (E.), Gehirnstoffe 402.
Drechsler (K.) Schmiermittel 48.
Drewsen (V. B.), Abkömmlinge der p-Nitrozimtsäure 518. — p-Kresolphtaleïnanhydrid 677.
Dreyfus (E.), Bestimm. des Kalis in den Düngemitteln 825.
Drown (Th. M.), Gehalt der Steinkohlen an Schwefel 734.
Drown (Th. M.) und Shimer (P. W.), Analyse von phosphorsäure- und titansäurehaltigen Eisenerzen 646.
Drucker (J.), Substitutionsmethode zur Gew. von Zuckerkalk aus Melasse 412.
Duclaux (E.), Magenverdauung 306. — Pankreasverdauung 307. — Verdauung der Fette und Cellulose 307. — Darmverdauung 310.
Duggan (J. R.), Best. des Harnstoffes durch Natriumhypobromit 645.
Duisberg (C.), Acetessigester 586. 627.
Dumas, Kohlensäuregehalt der Luft 279.
Dumreicher (O. v.), Chloraluminiumreaktion 220. — Einw. von Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate des Benzols 761.
Dunn (J. D.), Geschichte der Oxyde des Mangans 418. — Löslichkeit der schwefligen Säure in Schwefelsäure 610.
Dunnington (F. P.), Columbit 643. — Columbit, Orthit und Monazit von Amelia Co. in Virginia 643.
Dupetit, Siehe: Gayon.
Duquesnel, Darst. von krystallisiertem Hyoscyamin 721.
Duroux (L. J.), Darst. von Kopallack 48.
Dutt (U. K.), Prismenformel des Benzols 332.
Duvillier (E.), Verbb. aus der Gruppe der Kreatinine 633.
Dyson (S.), Siehe: Thorpe.

Ebell (P.), Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel u. s. w. 149.
Ebrard (R.), Siehe: Graebe (C.).
Eder (J. M.) und Ulm (G.), Verh. von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron 286. 460.
Edison (Th. A.), Anästheticum 448.
Egasse (E.), Apparat zur Darst. von Wasserstoff 482.
Egestorff (A.), Darst. von Ultramarinwaschblau 448.
Egger (E.), Schwefelquelle zu Seon in Oberbayern 187.
Egleston (T.), Gold- und Silbergewinnung in den V. St. 571.
Ehrenberg (A.), Siehe: Carstanjen.
Ehrenwerth, Stahlerzeugung aus phosphorhaltigem Roheisen 667.
Ehrenwerth (J. v.), Martin-Prozess mit Erzen 830.
Ehrlich (A.), m-Toluidin und Derivate 707.
Eisenberg (J.), Mesidin 361.
Eisenbüttel, Siehe: Chemische Fabrik.
Eisenmann (R.), Reinigung von Spiritus durch Ozon 457.
Elliott (A. H.), Apparat zur Gasanalyse 100.
Elsbach (L.), Verbb. des Naphtochinons mit Toluidin und Äthylanilin 77. 363. — α-Naphtochinonäthylanilid 802.
Ely (J. S.), Siehe: Chittenden.
Emich (F.), Verh. der Rindsgalle zur Hüfner'schen Reaktion 566.
Emmert (A.), Siehe: Bischoff.
Emmert (A.) und Friedrich (B.), γ-Diäthylbutyrolacton 757.
Emmert (A.) und Reingruber (E.), Steinkohlenteeröle, Dimethylnaphtalin 499.
Engel (R.) und Moitessier (A.), Ammoniumcarbamat 83. — Dissociation des Ammoniumsulfhydrates 84.

auf das Thialdin 627.
Erlenmeyer (E.), Zimtsäurederivate 719.
Erlenmeyer (E.) und Lipp (A.), Phenyl-α-Amidopropionsäure 359. — Künstliches Tyrosin 677.
Erlenmeyer (E.) und Müller (C. L.), Halogenierte und hydroxylierte organische Säuren 202.
Etard, Isomerie der Cuprosulfite 618. — Derivate der Cuprosulfite 619.
Etard (A.), Cuprocuprisulfite 23. 467. — Umwandlung der Cuprocuprisulfite 468. — Benzyliden-o-Toluidin und das Methylphenanthridin 798. — Siehe: Gautier.
Etard (A.) und Olivier (L.), Reduktion der Sulfate durch lebende Wesen 806.
Etti (C.) Verbb. des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin 664.
Eugster (E.), Siehe: Schulze.
Everhart (E.), Siehe: Leeds.
Eykmann, Alkaloide der Macleya cordata R. Br. 500.

Fahlberg (C.) und Semper, Darst. von eisenfreiem Aluminiumsulfat aus Bauxit 776.
Farsky, Chlor als Pflanzennahrung 809.
Fassbender, Acetparatoluidid 761.
Fassbender (G.), Ruffle'sche Stickstoffbestimmungsmethode 645. — Siehe: Stutzer.
Fauconnier, Trockne Destillation des Mannits im Vakuum 164.
Faye, Emulsion der Fette und Cellulose 308.
Fehrmann (A.), Darst. von Bleisuperoxyd 706.
Fenton (H. J. H.), Umwandlung von Harnstoff in Cyanamid 333. 485.
Filhol (E.), Mineralwasser der Barzunquelle von Barèges 187.
Filhol (E.) und Senderens, Verh. neutraler Phosphate zu Lackmus 283. — Neutral reagierende Arseniate 613.
Fischer (E.), Caffeïn und Theobromin 179. — Furfurol 203. — Tolandijodid $C_{14}H_{10}J_2$ 220. — Umwandlung von Xanthin in Theobromin und Caffeïn 395. — Hydrazinverbb. 680.
Fischer (E.) und Besthorn (E.), Sulfoharnstoffe des Phenylhydrazins 680.
Fischer (F.), Ausnutzung der Brennstoffe in Dampfkesselfeuerungen 74. 97. — Ausnutzung der Brennstoffe in Lokomotiven 74. — Flammenschutzmittel 569.
Fischer (M.), Chemische Verwandtschaft 81. — Zersetzung kollagener Stoffe 796.
Fischer (O.), Kondensationsprod. tertiärer aromatischer Basen 71. — Nikotinsäure aus Pyridin 219. — Kondensationsprod.
Fischer (R. A.), Neutrale Verbb. von Aluminium- und Zinksulfat für die Papierfabr. 501.
Fitz (A.), Spaltpilzgärungen 380.
Flawitzky (K.), Verhältnisse der Rotationsgrösse der Polarisationsebene 225. — Molekulares Drehungsvermögen der Terpene 225.
Fleck (H.), Fett- und Fettsäuregehalt von Futterleder 75. — Die Analyse des Weines in ihrer Bedeutung für die Weinindustrie 734.
Fleissner, Siehe: Lippmann.
Flight (W.), Darst. von reinem Stickstoff 280. — Analyse alter Münzen und Legierungen 287. — Einw. von Natriumhydrat und Carbonat auf Feldspat und Wollastonit 406. — Bronze und Legierungen aus dem Altertum 344.
Flückiger (F. A.) und Meyer (A.), Strychnos Ignatii 251.
Föhr (C. F.), Eisenbestimm. in Erzen 541.
Förster (K.), Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl 234. — Furfurolgehalt gegorener Flüssigkeiten 380.
Förster (P), Identität der Farbstoffe der chinesischen Gelbbeeren etc., mit Quercitrin und Quercetrin 202.
Forcrand (de), Hydrat des Schwefelwasserstoffes 337. 550.
Forst (C.) und Böhringer (Chr.), Über Cinchotin, Hydrocinchonidin und Hydrochinidin 395. — Hydrochinidin 724. — Chitenidin 724.
Fossek (W.), Neue Derivate des Isobutyraldehyds 628.
Fouqué (F.) und Lévy (M.), Künstliche Darst. von Meteoriten 188.
Fragner (K.), Bodensatz von Malagawein 478.
Franken (V.), Abscheidung und Bestimm. der Metalle durch Elektrolyse 645.
Frantz (A.), Eisen und Stahl im Altertum 536.
Französische Kommission, Schlagende Wetter 47.
Fraude (G.), Resorcintetreïn und Resorcincitreïn 71.
Freemann (J. B.), Darst. von Zinkweifs 591.
Fremy (E.) und Urbain, Chemische Untersuchung der Pflanzengewebe 72. 243.
Fresenius (R.), Darst. und Verwendung der Molybdänsäurelösung 408. — Bestimm. des Kalis als Kaliumplatinchlorid 410. — Bestimm. fremder Elemente im Werkkupfer 419. — Mineralwasser des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien 517.
Freund (A.), Trimethylen 625.
Fricke (W.), p-Toluylsäure und Xylylenamin 299.
Friedel (C.), Einw. von Chloraluminium

auf ein Gemenge von Toluol und Benzylchlorid 662.
Friedel (C.) und Crafts (J. M.), Zersetzende Wirkung des Chloraluminiums auf Kohlenwasserstoff 163. — Darst. des Triphenylmethans 174.
Friedländer (E.), β-Naphtol auf Chlorcalciumanilin und Chlorcalcium-p-Toluidin 71.
Friedländer (P.), Nitrierung von p-Nitrozimtsäure 119.
Friedländer (P.) und Henriques (R.), o-Nitrobenzaldehyd 220. — Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds 797.
Friedländer (P.) und Ostermaier (H.), Carbostyril 361.
Friedländer (P.) und Weinberg (A.), Carbostyril 724. — Konstit. des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils 802.
Friedrich (R.), Zersetzung monohalogensubstituierter Crotonsäuren durch Alkalien 202. — Siehe: Emmert.
Friese (G.), Weinsaures und salicylsaures Chinolin 219. — Siehe: Bernthsen (A.).
Frühling (J.), γ-Oxybuttersäure 627.
Fubini (S.), Übergang des Chloroforms in den Harn 530.
Funke, Siehe: Wolff.

Gaan (J. M.), Fabrikation von Spiritus 591.
Gabbins (R. R.), Siehe: Pearson.
Gabriel (S.), Darst. der p-Nitrophenylessigsäure 71. — Phenylessigsäure 359. — o-Amidobenzaldehyd 797. — Phenylessigsäure 797. — Hydrozimt- und Zimtsäure 801.
Gabriel (S.) und Meyer (R.), Verbb. aus der Dinitrophenylessigsäure 119.
Gabriel (S.) und Steudemann (H.), Hydrozimtsäure 361.
Gaffky, Siehe: Koch.
Gal (H), Durchgang alkoholicher Flüssigkeiten durch poröse Körper 769.
Galletly (J.) und Thomson (J. S.), Darst. von Oxalsäure aus Paraffinöl 50.
Galloway (R.), Bestimm. von Koks und flüchtigen Substanzen in der Kohle 767.
Gantter (Fr.) und Hell (Karl), Bromsubstitutionsprodukte der Korksäure 203.
Garnier (J.), Reinigung von arsenhaltigem Kupfer 263. — Fabrikation von Nickellegierungen 591.
Garzarolli-Thurnlackh (C.), — Einw. von Zinkäthyl auf Butylchloral 203. — Einw. von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde 7. 587.
Gasparin (de), Anwendung der Superphosphate auf den Kalkböden des südöstlichen Frankreichs 402.
Gautier (A.), Fermente der Magenverdauung 305. — Entdeckung der Fäulnisalkaloide 312. — Unlösliche Modifikation des Pepsins 404.
Gautier (A.) und Etard (A.), Fäulnisalkaloide 313. — Mechanismus der Fäulnis der Eiweifskörper 504. — Fäulnis und Fäulnisalkaloide 505.
Gautier (F.), Festigkeit von Eisen und Stahl 263.
Gawalowski (A.), Trabitsch und Teichmann (F.), Raffinieren von Zuckersaft etc. 551.
Gayon und Dupetit, Gärung der Nitrate 804.
Ge (G.), Salpetersäureäther des Milchzuckers 707.
Geissler (E.), Papayotinum 575. — Deutsche Porter- oder Gesundheitsbiere 623. — Nachweis von Stärkezucker 828.
Geittel (P.), Konservierung des Fleisches 571.
Gerber (M.), Siehe: Rosenstiehl.
Gerichten (E. v.), Cotarnin 10. 500. — Codeïn 11. — Betaïn des Pyridins 476.
Gerichten (E. v.) und Schrötter (Hugo), Morphin 180. 802. — Morphin und Codeïn 724.
Gerner (H.), Behandlung von Kautschuk etc. 591.
Gerrard (A. W.), Extraktion des Atropins 180.
Gevekoht (H.), Darst. der drei isomeren Nitroacetophenone 710.
Giacosa (P.), Volumetr. Best. des Phenols 235.
Gibbs (W.), Osmyl-Ditetramin 229. — Phosphomolybdate 231. — Phosphor- und Arsenmolybdate 344.
Gilbert (C.), Filterwägeapparat 103.
Gilchrist, Siehe: Thomas.
Girard (A.), Hydrocellulose und ihre Derivate 54. 171. — Bestimm. der adstringierenden Substanzen im Wein 647.
Girard (J. de), Neue Verbb. der Aldehyde mit Phosphoniumjodid 168.
Gladding (S.), Quant. Trennung von Harz und Fett 522. — Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure 604. — Bestimm. der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 824. — Apparat zur Bestimm. des Stickstoffs 696.
Gladstone (J. H.) und Tribe (A.), Bildung und Zersetzung von Metallsalzen 20. — Aluminiumalkoholate 52. 169. — Chemischer Vorgang in den Planté'schen und Faure'schen Akkumulatoren 226.
Gleichmann (L.), Verh. von Dimethylphenylphosphin gegen Äthylenbromid 221. — Siehe: Michaelis.
Glenck (C.), Rhodanverbb. beim Zeugdruck 73.
Glöckner, Darst. von blasenfreiem Gufs 208.
Glover (G. Th.), Fabrikat. von Ammoniak 591.
Glover (J.), Verh. von kupfer- und antimonhaltigem Blei zu Schwefelsäure 286.
Goldschmidt (H.), Phosphorpentasulfid 339. — Synthese von Kohlenwasserstoffen 357.

— Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe 636. — Strychnin 802. — Siehe: Meyer (V.).
Goldschmidt (H.) und Meyer (V.), Apparat zur Gasdichtebestimmung 423.
Goldschmiedt (G.), Mono- und Dinitropyren und Amidopyren 40. — Bernsteinsäure im Rindenüberzuge von Morus alba 380.
Goldschmiedt (G.) und Herzig (J.), Verh. der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoesäuren und der Anissäure bei der trocknen Destillation 359.
Goldstein (M.), Gesetz Avogadro's 88. — Siedetemperatur gesättigter Kohlenwasserstoffe 755.
Gondolo (P.), Extraktion des Tannins 591.
Goppelsröder (F.), Neue Anw. der Elektrolyse in der Färberei u. Druckerei 571. 607.
Gorgeu (Al.), Basische Mangansalze 452. 617.
Gossin (E.), Einw. von Isobutylchlorid auf Benzol 662.
Goth (A.), Siehe: Weyl.
Gottfried, Siehe: Sachsenroeder.
Grabowski (A.), Siehe: Lauber.
Graebe (C.), Siehe: Brunck.
Graebe (C.) und Ebrard (R.), Euxanthon 710.
Graebe (C.) und Mann (W.), Einw. von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzol 662.
Graebe (C.) und Schmalzigaug (H.), Diphtalyl 678.
Graef (Fr.), Naphtalinreihe 499.
Graham (N. C.), Siehe: Armstrong.
Grandval, Siehe: Lejoux.
Gray (Th. H.), Lack- und Firnisbereitung 591.
Greenish (H. G.), Kohlehydrate des Fucus amylaceus 482.
Gresly (J.) und Meyer (F.), Mesitylenphtaloylsäure 359.
Grey (W. J.), Entzündung von Schwefelwasserstoff durch Kaliumchlorat in Salzsäure 444.
Gries (P.), β-Naphtoldisulfosäure und Dioxynaphtalindisulfosäure 119. — Einw. von Cyan auf Pikraminsäure 361. — Diazoverbb. 707. — Konstitution der Azimidoverbb. 707.
Grigoriantz, Siehe: Ter-Grigoriantz.
Grigorjeff (P.), Neue Fundstätten mineralischen Düngers 809.
Grimaux (E.), Synthese stickstoffhaltiger Colloide 40. — Iridium 47. — Einw. von Brom auf organ. Basen 500. — Einw. von Brom auf Chinolin und Pyridin 721.
Griswold (W. L.), Siehe: Chittenden.
Grodzki (M.), Äthylierte Sulfoharnstoffe 220.
Gröger, Entglasung des Glases 259.
Gröger (M.), Bestimm. von Neutralfett in Fettsäuregemengen 532.
Gross (Th.), Selen und Schwefel 555.
Grosser (B.), Äther. Öl aus Coriandrum sativum 121.
Groves (Ch. E.), β-Naphtochinon 713.
Grüning (W.), Chemie der Nymphaeaceen 642.
Grunmach (L.), Vergleichung der Quecksilber- mit Luft-Thermometern 226.
Grupe (A.), Ollech (A. v.) und Tollens (B.), Anw. der Citronensäurelösung in der Phosphatanalyse 410.
Guckelberger (G.), Über Ultramarin 616.
Günther (H.), Darst. von schwarzen Buchdruckfarben 591.
Güssefeld, p-Amidophenol 300.
Guinochet (G.), Salze der Aconitinsäure 392.
Gustavson (G.), Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des Petroleums bei niedriger Temperatur 49.
Guthzeit (M.), Acetylentetracarbonsäurediäthylester 760. — Siehe: Conrad.
Gutzkow's, Verfahren zur Goldscheidung in Kalifornien 508.
Guyard (A.), Bestimm. der Salpetersäure u. salpetrigen Säure als Ammoniak 409.
Guyot (P.), Industrieller Werth des rohen Alaunsteins von Tolfa 830.

Haas (B.), Best. der schwefligen Säure im Wein 427.
Haberland (W.), Jodwismutmethylamin 181. — Jodwismuttetramethylammonium 181.
Habermann (J.) und Hönig (M.), Einw. von Kupferoxydhydrat auf Zuckerarten 631.
Hänig (V.), Extraktionsapparat mit Rückflufskühlung 591.
Hänlein (F. H.). Apparat für Lichtstärkemessung 692.
Hagen (A.), Siehe: Liebermann (C.).
Hager (H.), Thorn's Extraktionsapparat 102. — Weingeistmischprobe der ätherischen Öle 317. — Einfaches Kolorimeter 422. Mikroskopische Prüfung des Honigs 422. — Erkennung von Morphinharn 590. — Prüfung von Thymianöl auf Thymolgehalt 590. — Arsennachweis auf mikroskopischem Wege 690. — Empirische Bestimmungsmethode des spez. Gew. der Schwefelsäure 776.
Haig (H. V.), Fabrikation von Hefe 591.
Haiss (A.), α-Ditolylpropionsäure 710.
Haitinger (L.), Glutaminsäure und Pyrrol 471. — Organische Basen im käufl. Amylalkohol 625.
Halberstadt (W.), Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid 707.
Haller (A.), Kohlensäureäther des Borneols 177. — Öl von Satureja montana 182. — Campholurethan 362. — Cyanverbb. mit saurer Reaktion 584. — Cyanmalonsäureäther 584.
Haller (A.) und Held (A.), Darst. des Acetylcyanessigäthers und einige Metallderivate dess. 586.

Hammarsten (O.), Metalbumin und Paralbumin 402.
Hammerl (H.), Hydratbildung von Salzen 673.
Hampe, Elektrolytische Bleifällung 519.
Handl, Siehe: Pribram.
Hanemann, p-Toluylsäure und Phenylendiamin 299.
Hanemann und Stoddard, Anhydrobenzamidotoluylsäure 300.
Hanhart (U.), Einw. von Kupfer auf Benzotrichlorid 357.
Hanriot und Oeconomides, Metaldehyd 295.
Hanriot (M.), Symmetrischer Dichloräther 293.
Harnack (E.), Karlsbader Salz 670.
Hartley (A.), Siehe: Moritz.
Hartley (W. N.), Geschichte der Cerverbb. 151. 452.— Beziehungen der Molekularstruktur der Kohlenstoffverbb. zu deren Absorptionsspektren 193. — Rhabdophan 516.
Hartmann und Hauers, Kreosot aus Buchenholzteer 663.
Haswell (A.), Volumetr. Best. des Quecksilbers mit Kaliumpermanganat 419.
Haswell (A. E.), Mafsanalytische Bestimm. und Trennung der Metalle 645. — Veränderlicher Titerwert der Uranlösung 645.
Hauers, Siehe: Hartmann.
Hautefeuille (P.), Krystallographie einer Blende 12. — Krystallisiertes Kadmium- und Zinksulfat 24.
Hautefeuille (P.) und Chappuis (J.), Bildung von Ozon durch elektrische Effluvien 280. — Übersalpetersäure 338. — Verflüssigung des Ozons 441. — Zusammensetzung der Übersalpetersäure 446.
Hautefeuille (P.) und Margottet (J.), Kieselsäure und Lithiumsilicate 185.
Hayduck (M.), Einfl. der Säuren auf die Gärung der Hefe 382.
Hebebrand (A.), Verbb. des Benzo- und Toluhydrochinons 764.
Hecht (O.), Krystallwassergehalt und Löslichkeitscurve des buttersauren Calciums 584.
Heiden (E.), Grindigwerden der Kartoffeln 402.
Heim (R.), Siehe: Weber.
Held (A.), Siehe: Haller.
Hell (C.) und Urech (Fr.), Verb. von Kohlenstoff mit Schwefel und Brom 339. — Einw. des Broms auf Schwefelkohlenstoff 354. — Einfache Diagnose tertiärer Alkohole 470.
Hell (K.), Siehe: Gantter.
Hellhoff, Darst. von Sprengstoffen 591.
Helmholtz (H.), Thermodynamik chemischer Vorgänge 441. 700. 778. 812. — Galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede 648.
Hempel (W.), Konservierung von vulkanisiertem Gummi 370. — Löslichkeit der Gase in vulkanisiertem Gummi 408. — Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln 409. — Apparat zur Best. des Stickoxydulgases 425.
Henninger (A.), Glykol im Wein 562. — Siehe: Vogt.
Henriques (R.), Siehe: Friedländer.
Henry (L.), Addition von unterchloriger Säure zu Monochlorallylchlorid 474. — α-Monochlorallylalkohol 786.
Heppe (G.), Darst. von Essigäther 803.
Hermann (F.), Succinylobernsteinsäurediäthylester 293.
Hermann (L.), Über Milch 403.
Herold (F.), Derivate des o-Anisidins 679.
Herroun (E. F.), Synthese des Harnstoffs 68. — Apparat zur Synthese von Harnstoff 99.
Herzfeld (A.), Über Maltose 761. — Isomere Glykonsäuren 787.
Herzig (J.), Konstitution des Guajols 397. — Siehe: Goldschmiedt.
Hess (F.), Analyse von Nitroglycerinsprengmitteln 648.
Hesse (O.), Argentinische Quebrachodroguen 392. — Phytosterin und Paracholesterin 393. — Chinaalkaloide 395. — Hydrocinchonidin (Cinchamidin) 715. — Wasserfreier Traubenzucker aus wässeriger Lösung 796.
Heumann (K.), Nomenklatur komplizierter Azoverbb. 357. — Siehe: Köchlin.
Heumann (K.) und Köchlin (P.), Verh. der Chlorsulfosäure zu Metalloiden und Zinn 358. — Bildung von Säurechloriden mittels Chlorsulfosäure 488.
Heyer (C.), Oxydation des Rohrzuckers 485.
Higgin (A.), Dibenzoylaniline und Isomere 365. — Siehe: Cross.
Hill (H. B.), Dibromakrylsäure 627.
Hill (H. B.) und Andrews (Cl. W.), Relationen zwischen der Dibromakrylsäure und die Tribrompropionsäure 626.
Hill (H. B.) und Sanger (C. R.), Einw. von salpetrigsaurem Kali auf Mucobromsäure 757.
Hillebrand (W. F.), Siehe: Cross.
Hills (W. A.), Bereitung von Tri- und Dicalciumphosphat 591.
Hinteregger (F.), Siehe: Maly.
Hirdes (G.), Siehe: Lamprecht.
Hjelt (E.), Lactonbildung 356. — Siedepunkte der Lactone 356. — Einw. von Bromwasserstoff und Brom auf Diallylessigsäure 356. — Caprolacton 356. — Einw. von Wasser auf Isodibromcapronsäure 356. — Dilactone 356. — Oxypropylmalonsäure und deren Lacton 356. — Einw. von Brom auf Allylmalonsäure 356.
Hjörtdahl (Th.), Krystallographische Untersuchung der Salze organischer Ammoniakderivate 476.
Hodek (G.), Zählapparat 412.
Hodgkin (J.), Siehe: Howard.
Hölzer (A.), Fehlerquelle beim Polarisieren 826. — Siehe: Meyer (L.).

Hönig (M.), Siehe: Habermann.
Hönig (M.) und Berger (F.), Einw. von Chloroform auf Naphtalin 710.
Hörder B. u. H. Ver., Siehe: Rheinische Stahlwerke.
Hoermann (J. v.), Neue Farbstoffe 679.
Hoffmann (M.), Verdaulichkeit des Caseïns aus erhitzter Milch 811.
Hofmann (A. W.), Einw. von Brom in alkalischer Lösung auf Amide 219. 356. 357. — Darst. der Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe 357. — Darst. der Senföle 357. — Geschichte des Conydrins 803.
Hofmeier (J.), Ersatz für Albumin 718.
Hofmeister (F.), Lehre vom Pepton 249.
Holland (J.), Giefsen und Formen des Iridiums 384.
Hoogewerff (S.) und van Dorp (W. A.), Chinolin aus Steinkohlenteer und aus Cinchonin 724.
Hoppe-Seyler (E.), Methämoglobin 244. — Einw. des Sauerstoffs auf Gärungen 641.
Horák (R.), Siehe: Preis.
Horbaczewski (J.), Verh. des Elastins bei der Pepsinverdauung 601.
Horsford (E. N.), Pulverförmige Präparate von Phosphorsäure zur Fabrikation von Backpulver 591.
Houdard (E.), Bestimm. des Gipses im Wein 61.
Howard (D.) und Hodgkin (J.), Neues Alkaloid in der Chinarinde 121. 258.
Hübner (H.), Anhydroverbb. 299.
Hüfner (G.), Physikalische Chemie des Blutes 244. — Chemie der Galle 247.
Hüppe, Siehe: v. Wolffhügel.
Hummel (F.) und Perkin (A. G.), Neue Verbb. des Brasileïns und Hämateïns 723.
Humfrey (Ch.), Zersetzung von Kalium- und Natriumsalz 591.
Huntington (O. W.), Atomgewicht des Kadmiums 68.
Hupfeld (W.), Darst. von Stahl und Flufseisen aus phosphorreichem Roheisen 734.
Husemann (Th.), Ptomaïne 252.
Hutcheson (J.), Siehe: Dobbie.

Iál Bestimm. von Wismut 826. — Bestimm. der unterphosphorigen Säure 824.
Ide, Diäthylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid 300.
Iles (M. W.), Neues Manganmineral 406. — Vanadin in Leadville-Erzen 751.
Ilosvay, Physikalische Eigenschaft des Kohlenstoffoxysulfides 340. — Siehe: Berthelot.
Isambert, Dampfspannung des Ammoniumcarbamats 82. — Ammoniumdisulfhydrat und Cyanammonium 324.
Istel (E.), Siehe: Claus.
Iwan (A.), Bauxit 406. 575.

Jackson (C. L.), Substituierte Benzylverbb. 222.
Jackson (C. L.) und Lowery (W.), Substituierte Benzylverbb. 221.
Jackson (C. L.) und Menke (A. E.), Substanzen aus der Curcumawurzel 726.
Jackson (C. L.) und White (J. F.), Substituierte Benzylverbb. 715.
Jacobsen (E.), Darst. von Benzoesäure, Benzoesäureäther und Benzaldehyd 591.
Jacobsen (O.), Verlauf der Methylierung des Benzols 69. — Metatoluylsäure und Derivate 71. — Oxytoluylsäure und Oxyphtalsäuren 71. — Isodurol, Isodurylsäuren und das dritte Trimethylbenzol 762.
Jacobsen (O.) und Neumeister (R.), Bromchloral, Bromochloroform und Chlorobromoform 356.
Jacobson, Siehe: Liebermann.
Jacquelain, Darst. reiner Kohle zur elektrischen Beleuchtung 339.
Jahn (H.), Dampfdichte des Broms 445. 465. — Aminbasen sekundärer Alkohole 475.
Jahns (E.), Kämpferid 54. — Galangin und Alpinin 179. — Carvacrol im ätherischen Öl von Satureja hortensis 396. — Gelber Farbstoff der Galangawurzel 503.
Jaillet und Quillart, Ammoniakeisenpepton 574.
Jaksch (R. v.) Acetonurie 598. — Acetessigsäure im Harn 643.
James (J. W.), Derivate des Äthylenchlorbromids 786.
Jandous (Al.), Bestandteile der Epheufrucht 806.
Jandous (A.) und Thomayer, Quebrachopräparate 507.
Janecek (G.), Elektrolyse von Salzlösungen 17. 737. — Kroatisches Hungerbrot 266. — Agramer städtisches Leitungswasser 819.
Janke (L.), Milchuntersuchung 13. 27.
Jannasch (P.), α- und β-Dinitroparaxylol und Dinitroparaxylol 817.
Janny (A.), Siehe: Meyer (V.).
Janovsky (J. V.), Sulfosäuren des Azobenzols 662. — Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure 662.
Japp (F. R.) und Robinson (H. H.), Konstitution des Amarins und Lophins 487. 677.
Japp (F. R.) und Streatfeild (F. W.), Einw. von Aldehyden auf Phenanthrenchinon 391. — Einw. von Aceton auf Phenanthrenchinon 392. — Anwendung der Aldehyd- und Ammoniakreaktion zur Bestimm. der Konstitution der Chinone 392. 499.
Jaroslawski, Apparat zur Wegschaffung übelriechender Dämpfe 591.
Jean (F.), Bestimm. des Önolins und Önotannins im Wein 60. — Klärung der Moste 538. — Mafsanalytische Bestimm. des Tannins und der Önogallusäure im Wein 521.
Joannis, Bildungswärme der Ferricyanwasserstoffsäure 275. — Bildungswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferrocyanide 277. — Bildungswärme der Sulfocyanwasserstoffsäure und Sulfocyanide 278. Bildungswärme von Palladiumverbb. 582.

Joannis (A.), Verbb. des Cyans mit den Metallen 677.
Jodin, Photochemisches Verhalten des Ferrioxalates 452.
Jörgensen (S. M.), Chemie der Chromammoniakverbb. 152. 452. 617. — Rhodiumammoniakverbb. 459.
Johanson (E.), Festes Petroleum 74. — Aufbewahrung von Kautschukgegenständen 436. — Beschleunigte Verbrennung der Kohle 520. — Weidengallen 565.
Johnstone (D. E.), Darst. von Stickoxyd 610.
Joly (A.), Sättigung der Phosphorsäure durch Basen und über chemische Neutralität 281.
Jones (W.), Siehe: Pease.
Jorissen (A.), Furfurol in gegorenen Flüssigkeiten 380. — Reagens auf salpetrige Säure 409. — Abscheidung kleiner Mengen Nickel 418.
Joubert, Siehe: Allard.
Jüptner (H. v.), Volumetrische Bestimm. des Bleies 58. — Volumetrische Bestimm. des Quecksilbers 727. — Berechnung von CO, H, CH_4, C_2H_4 und N aus der Verbrennung 822. — Berechnung von Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen aus den Resultaten der Verbrennung bei einer Gasanalyse 821. — Bestimm. des Kohlenoxydes mit der Bunte'schen Gasbürette 820. — Bestimm. von Silicium in Eisen und Stahl 825.
Jurisch (K. W.), Reinigung von Sodalaugen mit Zink 536.
Juslin (V.), Normale α-Amidovaleriansäure 166.
Just (L.), Können Pflanzen Kohlenoxyd assimilieren? 642.
Jutz (G. W.), Monochlorzimtsäuren 361.

Kablukoff, Siehe: Markownikoff.
Kablukoff (J.), Oxymethylen aus Methylalkohol 757.
Kachler (J.) und Spitzer (F. V.), Zwei isomere Dibromcampher aus Monobromcampher 498. — Einw. von Salpetersäure auf Oxycampher aus β-Dibromcampher 802.
Kajander (N.), Chemische Reaktionsgeschwindigkeit 88.
Kalantaroff (A.), Analyse russischer Käse 830.
Kalischer (S.), Einflufs der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks 229. — Molekularstruktur der Metalle 354.
Kamensky (J.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Amide zweibasischer Säuren 761.
Karcewsky (J. L.), Mineralwasser von Beserow 186.
Karwowsky (A.), Analyse von Fledermausexkrementen 25. — Analyse einer lymphatischen Cyste aus dem Hühnereileiter 41.
Kauffmann (G.), β-Naphtolaldehyd 363.
Kavcic (J.), Der Lichtdruck 268.
Kayser (E.), Nitrierte Kresyläther 487. — Amidokresyläther 487.
Kayser (R.), Freie Säuren im Wein 12. — Moste und daraus fabrizierte Weine 234. — Mineralwasser von Adelholzen 408. — Bestimm. von Extrakt und Glycerin im Wein 532. — Einw. von Wein auf Kaolin 734.
Kelbe (W.), m-Isocymol. — Verdrängung der Sulfogruppe durch Brom 220.
Kelbe (W. und Warth (C.), Capronsäure im Harzöl 331.
Kellner (O.) Stickstoffhaltige Stoffwechselprodd. der Fäces 101. 223.
Kessler (F.), Mafsanalytische Bestimm. des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung und über chemische Induktion 605.
Kettler (J.), Siehe: Turek.
Kienlen (P.), Extraktion des Selens 444.
Kiepenheuer (L.), Siehe: Wallach.
Kietz (A. E.), Verdauung im Magen 46.
Kiliani (H.), Verh. v. Glukonsäure, Zuckersäure, Lactonsäure und Schleimsäure zu alkalischer Kupferlösung 51. — Darst. der Milchsäuren 202. 356. 470. — Arabisches Gummi 219. — Saccharin 357. 484.
Kingzett (C. T.), Darst. von Phenol aus Benzol 9. — Krystallisiertes Calciumhypochlorit 706. — Aktiver Sauerstoff und die Bildungsweise des Wasserstoffsuperoxydes 746.
Kinnear (J. B.), Bestimm. der Salpetersäure 603.
Kinnicutt (L. P.), Bestimm. von Chlor und Brom durch Elektrolyse. — Zersetzung von Phenyltribrompropionsäure durch Wasser 708.
Kircher (G.), Siehe: Müller.
Kisel (A.), Siehe: Alexejeff.
Kisel (J.), Struktur des Nitroäthans 756. — Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe 756.
Kissel, Ermittelung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden 60.
Kissling (R.), Chemie des Tabaks 252. — Nikotin im Cigarrenrauch und Tabak 558. 571.
Klein (D.), Silico- und Borowolframsäure 34. — Kolloidale Wolframsäure 231. — Neue Reihe Borowolframate 287. — Gesetz des Isomorphismus 771.
Klepl (A.), Auflösung von entwässertem Kupfervitriol im Methylalkohol 619. — Eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure 662. — Zwei Anhydride der p-Oxybenzoesäure 677.
Klinger (H.) Bildungsweise von Trimethylsulfinjodür 357. — Darst. von Azoxybenzol 357. — Sulfobenzol 357.
Klinghammer (J. W.), Darst. von Zuckerkalk aus Melassekalk 591.
Klingenberg (W.), Stickstoffgehalt der

Futtermittel 244. — Die Nucleïne 596. — Siehe: Stutzer.
Klinkhardt (A.), Derivate der Schleimsäure und der Dehydroschleimsäure 167.
Knapp (H. v.) und Schultz, (G.), Einw. von Ammoniak und Aminbasen auf gechlorte Chinone 172.
Knecht (E.), Neues Isomeres des Orcins 357. — Fluoresceïnreaktion 408. — Mesorcin 664.
Knop (W.), Quant. Bestimm. des Kalis und Natrons 347. — Analyse eines pilzkranken Zuckerrohres aus Pernambuco 446. — Analyse der Silicate 637.
Knorr (L.), Piperylhydrazin 361.
Knorre (G. v.), Siehe: Wolffhügel.
Knublauch (O.), Darst. der Normalsäure 409. — Best. des Schwefels im Leuchtgas 603.
Koch (R.), Desinfektion 509.
Koch (R.), Gaffky und Löffler, Heifse Wasserdämpfe als Desinfektionsmittel 411.
Koch (R.) und Wolffhügel, Desinfektion mit heifser Luft 383.
Köchlin (H.) und Witt (N.), Neue Farbstoffe, die Paramidoderivate und Indophenole 267.
Köchlin (P.), Siehe: Heumann.
Köchlin (P.) und Heumann (K.), Reaktionen des Sulfurylchlorids 705.
König (A.), Ein neues Mineral 516.
König (F.), Darst. der Bernsteinsäure aus Weinsäure 203.
König (G. A.), Einw. von Holzkohle auf Goldchlorid 456. 831.
Kohlrausch (O.), Gew. von Gerbsäure- und Farbholzextrakten durch Dialyse 607.
Kohlrausch W., Elektrisches Leitungsvermögen der Schwefelsäure und die Dichtigkeit der konz. Schwefelsäure 555.
Kokscharoff (de), und Des Cloizeaux, Vauquelinit nnd Laxmannit 405.
Kolbe, Eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure 663.
Kolbe (C.), Bromadditionsprod. der Crotonsäuren und der Methakrylsäure 563.
Kolbe (H.), Meine Betheiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie 88. — Gegen Ladenburg 328. — Konst. des Isatogensäureäthers 438.
Koninck (O. de), Destillation des Cinchonins mit Kali 169. — Chinolin von Cinchonin 297. — Pyridinbasen, vom Brucin abstammend 630.
Kopp (H.), Krystallüberwachsungen 817.
Koppe (A.), Lötrohr 238.
Koppel (S.), Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd 705. — Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure 705.
Kosmann, Abrösten der Zinkblende und Neutralisierung der Röstgase 668.
Kossel (A.), Xanthin und Hypoxanthin 597.
Kraaz (R.), Siehe: Tiemann.
Krätzer (H.), Neues Reagenspapier 231.
Krafft (F.), Neunzehn höhere Normalparaffine 659.
Krafft (F.) und Stauffer (B.), Nitrile der höheren Fettsäuren 660.
Krajevic (K.), Leitungsfähigkeit des Vakuums 737. — Gewichtsbarometrograph 770.
Krajevic (K.) und Peterson (V.), Elastizität der Luft 769.
Krajevic (K. D.), Geissler'sche Röhren 21. — Grenze der Verdünnungen mit Quecksilberluftpumpen 22.
Kratschmer, Best. des Schmelzpunktes der Fette 606.
Krauch (C.), Otto's Bestimmung des Fuselöls in Branntwein 60. — Chem. Zusammensetzung von Ammenmilch 247. — Peptonbildende Fermente in den Pflanzen 380.
Krauch (C.) und Becke (W. v. d.), Holzfaserbestimmung 521.
Krause (O.), Apparate zur Trennung der Flüssigkeiten von festen Körpern 607.
Kraut (K.), Geschichte des Tropins 121. 395. — Jodwismutverbb. organischer Basen 181. — Magnesia alba 451.
Kraut (K., O., Rhoussopoulos u. Meyer (Ferd.), Darst. von Äthylendiamin 475.
Kretschy (M.), Siehe: v. Barth.
Kreuzhage, Siehe: Wolff.
Krische, Siehe: Schack.
Kromschröder (Fr. G.), Neuerungen in der Leuchtgasbereitung 607.
Kronberg und Tubbe, Äthylanhydracetdiamidotoluol und Hydroxammonverb. 300.
Krüger (F.), Siehe Salzmann.
Krüss (G.), Konstitution von Lösungen 516.
Krüss (H.), Quantitative Spektralanalyse 281. — Spektralpalt 324.
Kruis (K.), Kritische Bemerkungen zur Arbeit der Spiritusfabriken 830.
Krutwig (J.), Nachw. von Spuren Silber im Bleiglanz 419. — Bleiigsäures Magnesium 356.
Kubel (W.), Basisch-essigsaures Magnesium 356.
Kubert (N.), Desodorifikation von Jodoform 507.
Külz (E.), Glykogen 485. — Urochloralsäure 643.
Küstel, Rösten von Goldtellurverbb. 783.
Kuhara (M.), Siehe: Remsen.
Kumpf (E.), Absorption von Chlor durch Chlornatriumlösungen 354. — Künstlicher Indigo 366.
Kupfferschläger, Darst. und Gebrauch der Molybdänsäurelösung 138.
Kutscheroff, Vinylbromid 163.
Kutscheroff (M.), Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe 113. — Oxydation der Cholsäure 179.
Kynaston (J. W.), Siehe: Chadwick.

Laar (C.), Anw. von Diphenylamin und Anilin in der qualitativen Analyse 820.
Lachat, Cölestingang in Frankreich 496.
La Coste (W.), Verh. der Additionspro-

dukte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd 219. — Basen aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen 357. — Halogenderivate des Chinolins 357. — Nitro- und Amidobromchinolin 802. — Bromchinolinsulfonsäuren 802.
Ladenburg (A.), Alkine 53. 476. — Zerlegung des Tropins 121. 395. 501. — Geschichte des Atropins 179. — Gegen Kolbe 328. — Pirylen 395 — Tropeïne 395. — Benzolformeln. 761.
Ladureau (A.), Rolle der Fettkörper bei der Keimung 44. — Phosphorsäure in der Ackererde des nördlichen Frankreichs 244. 529.
Lambert (S. W.), Siehe: Chittenden.
Lamprecht (H.) und Hirdes (G.), Tropfenzähler 428.
Lan, Einfl. der Kompression auf die Härte des Stahls 536.
Landberg, Blei- und Silberprod. Deutschlands 190.
Landolt (H.), Molekularrefraktion flüssiger organ. Verbb. 356. 584.
Landrin (E.), Ammoniumsilicate 293. — Löslichkeit des Calciumaluminats im Wasser 537.
Landsberg (L.), Siehe: Baeyer.
Landwehr (H. A.), Mucin von Helix pomatia und über Achrooglykogen 243.
Lanfrey (J. A.) und Renard (J. L.), Darst. von Cellulosepapier 607.
Langer (C.), Gesetzmäfsigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine 361. 489.
Langlois, Siche: Portes.
Lapraik, Siehe: Russell.
Lasswitz (K.), Die Lehre von den Elementen 545.
Latschinoff (D.), Ausdehnungsverschiedenheit des Quecksilbers und Ebonits als Vorlesungsexperiment 746.
Latschinoff (P.), Isocholansäure 392. 500.
Laubenheimer (A.), o-Dinitroverbb. 357.
Lauber und Grabowski, Xylidin-Ponceau 494.
Laur (P.), Reduktion gewisser Silbererze durch Wasserstoff 571.
Lebedeff (A.), Ernährung mit Fett 314.
Lebedeff (J.), Ausdehnung des Kautschuks durch Wärme 17.
Le Bel (J. A.), Geometrische Formeln der Maleïn- und Fumarsäure 332.
Le Blanc (F.), Numerische Relationen thermischer Vorgänge 675. — Siehe: Allard.
Le Bon (G.), Zwei neue Antiseptica 569. — Eigenschaften der Antiseptica und die flüchtigen Produkte der Fäulnis 593.
Lechartier (G.), Veränderung des Futters beim Aufbewahren 25.
Le Chatelier, Siehe: Mallard.
Le Chatelier (H.), Konst. der Cemente 536.
Lecoq de Boisbaudran, Reaktionen der Galliumsalze 5. — Krystallisiertes Galliumoxychlorid 284. — Neuer Farbstoff, der sich auf dem Mehlkleister bildet 380. — Abscheidung des Galliums 418. 519. 606. 646. 727. 826.
Ledebur (A.), Theorie der Manganhochöfen 239. 254. 271. — Kolorimetrische Manganbestimmung 733.
Lederer (A.), Ferromangan-Erzeugung 351.
Leeds (A. R.), Akroleïnharnstoff 485. — Diphenylaminakroleïn 489.
Leeds (A. R.) und Everhart (E.), Analyse des Senfes 646.
Lees (T.), Reinigung von Gas 607.
Lefort (J.) und Thibault (P.), Einfl. des arabischen Gummis bei gewissen chemischen Reaktionen 643.
Legros (E.), Siehe: Spring.
Lehmann (V.), Nachw. von Blei, Silber, Quecksilber nach Vergiftungen 253. — Verteilung und Ausscheidung des Bleies im Organismus 602.
Leidie (E.), Löslichkeitscurven der Weinsäurevarietäten 585.
Lejoux und Grandval, Quecksilbersalicylat 575.
Lellmann (E.), Neue Bildungsweise von Methenyldiphenylamidin 72. — Diphenylamin und Paraditolylamin 361. — Neue Klasse von Amidinen 361. — Phenylenthioharnstoffe 708.
Lemoine (G.), Theorie des chem. Gleichgewichts 582.
Lenz (W.), Prüfung der Sennesblätter 252. — Aloereaktionen 521. — Prüfung von Bismuthum subnitricum 646.
Leo, (H.), Bildung von freiem Stickstoff im tier. Organismus 405.
Leplay (H.), Weifse schlesische Zuckerrübe 806.
Leppig (O.), Bitterstoffe im Rainfarn 381.
Lermontoff (W.), Luftthermometer zu Vorlesungen 22.
Leube (W.), Veränderungen des Rohrzuckers im Magen des Menschen 714.
Leuckart (R.), Verh. der isomeren Monobromzimtsäuren gegen konz. Schwefelsäure 221.
Leuken (C.), Verh. des Kaliumpermanganates zur Benzoesäure uad anderen phenolartigen Verbb. 647.
Levy (A. M.), Natur der Sphäroliden 407.
Levy (M.), Siehe: Fouqué.
Levy (M.) und Bourgeois, Dimorphismus des Zinnoxydes 454.
Levy (S.) und Schultz (G.), Chlor- und Bromderivate des Chinons 172.
Lewes (V.), Einw. von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kaliumhydrat auf Kaliumtetra- und -pentathionat 338. 481.
Lewis (G. T.), Fabrikation von Bleiweifs 607.
Lewkowitsch (J.), Darst. rechtsdrehender Mandelsäure aus inaktiver Mandelsäure 678.
Lextreit, Strychninsulfat 802.
Leymann (H.), Derivate des α-Dinitrochlorbenzols 486.

L' Hôte, Siehe: Brouardel.
Lidoff (A.), Darst. von Schwefelwasserstoff aus Oleonaphta 22. — Fettkörper bei der Keimung 44. — Umw. von Weinsäure in Traubensäure 37. — Löslichkeit des gallussauren Aluminiums in Wasser 798. — Analyse eines Petroleumkokes 830.
Lidoff (A.) und Tichomiroff (W.), Bildung von Hypochloriten und Chloraten bei der Elektrolyse von Chloriden 747.
Liebenberg (A. v.), Rolle des Kalkes bei der Keimung der Samen. 806.
Liebermann (C.), Azoanthrolfarbstoffe 391. — Reduktionsversuche in der Anthrachinonreihe 499.
Liebermann (C.) und Bollert (A.), Anthramin 179. 391.
Liebermann (C.) und Hagen (A.), Bildung der Alkyläther der Naptole und des Anthrols 713. — Derivate des Anthroläthers 802. — Einw. der konz. Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon 802.
Liebermann (L.), Trockne Destillationsprodd. der Weinsäure 356. — Apparat zur Best. des Schmelzpunktes leichtflüssiger Metalle 420. — Nachweis von schwefliger Säure im Weine etc. 521. — Schweflige Säure im Weine 358. — Der in der Praxis zulässige Entflammungspunkt des Petroleums 731. — Bestimm. des Entflammungspunktes des Petroleums 731.
Liebermann (O.) u. Jacobson, β-Naphtochinon und Derivate 258.
Liebmann (A.), Synthese der homologen Phenole 220. — Isobutyl- und Amylphenol 764.
Limpricht (H.), Azodisulfobenzolsäuren 486. — Sulfosäuren des Oxyazobenzols 486.
Link (G.), Siehe: Seubert.
Lipp (A.), Normalbutylaldehydammoniak und Normalamidovaleriansäure 295. — — Hydramid der Fettreihe (Triisobutylidendiamin) 301. — Siehe: Erlenmeyer.
Lippmann (E.), Anlagerung von Brom an Acetessigester 759. — Diamidocuminsäure 797.
Lippmann (E.) und Fleissner (F.), Azyline 679. 707.
Lippmann (E. O. v.), Vorkommen von α-Oxyglutarsäure in der Melasse 472.
Liveing (G. D.) und Dewar (J.), Umkehrung des Cyanspektrums 65.
Ljubavin (N.), Einw. von Cyanammonium auf Aldehyde 38. — Einw. von Salpetersäure auf Aldehyde 39. — Körper der Indigogruppe 222. — Über Valeridin 331. — Berichtigung über Diamidobernsteinsäure 757. — Struktur des Glyoxalins 757. — Einw. von Cyanammonium auf Glyoxal 796. — Eisenmanganerz 817.
Lloyd (F. J.), Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure 410. 519.
Lloyd (R.), Siehe: Mabery.
Loebisch (W. F.) und Looss (A.), Natriumglycerat 166.
Löffler, Siehe: Koch.
Loew (O.), Vorkommen und Bildungsweise von freiem Fluor 67. — Chemische Natur der ungeformten Fermente 399. 412. — Unterschied zwischen lebendem und abgestorbenem Protoplasma 704. — Veränderungen konzentrierter Milch 734.
Loew (O.) und Bokorny (Th.), Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas 72. — Reduzierende Eigenschaften des lebenden Protoplasmas 380.
Löwe (J.), Bestimm. des Alkoholgehaltes im Weine 648.
Looss (A.), Siehe: Loebisch.
Lorenz (N. v.), Einw. von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen 154.
Lorin, Einfluſs des Glycerins auf die Bildung von Ameisensäure aus Oxalsäure 164.
Losanitsch (S. M.), Einw. von Phenylsenföl auf Nitranilin 72. — Einw. von Schwefelkohlenstoff auf p-Nitranilin 361. — Einw. von Salpetersäure auf Tribromanilin 361.
Lossen (W.), Spezifische Volume flüssiger Verbb. 739.
Louise (E.), Einw. von wasserfreiem Chloraluminium auf Aceton 760.
Lowe (W. B.), Siehe: Smith.
Lowery (W.), Siehe: Jackson.
Lubisch (Th.), Darst. von Hartglas 687.
Luca (S. de), Mineralwasser der Solfatare von Puzzuoli 188.
Luchsinger (B.), Siehe: Merti.
Ludwig (E.), Alkalisch-muriatischer Säuerling von Apatovac 518.
Ludwig (R.), Siehe: Tiemann.
Luginin (W. Th.), Apparat zur Bestimm. der spez. Wärme fester und flüssiger Körper 770. — Beleuchtungsart der Thermometer bei kalorimetrischen Untersuchungen 771.
Lunge (G.), Bestimm. der doppeltkohlensauren neben einfachkohlensauren Alkalien 57. — Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration 66. — Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustande 354. — Analyse von Dynamiten 647.
Lunge (G.) und Billitz (G.), Zers. von Schwefelcalcium durch Chlorcalcium 261.
Lunge (G.) und Enz (H.), Entwickelung von Salzsäure aus Chlorcalcium 259.
Lunge (G.) und Schoch (R.), Zersetzbarkeit von Natriumsulfat durch Calciumcarbonat 263. — Unterjodigsaures Calcium 757.
Lunge (G.) und Villavecchia (V.), Zers. von Natronsalpeter durch Thonerde 262.
Lunge (H.), Verh. der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure 354.
Lustgarten (S.), Nachweis von Jodoform, Naphtol und Chloroform in tierischen Flüssigkeiten 727.
Lykora (K.), Erdfarben 830.

M. Gold in deutschen Reichsilbermünzen 799.
M. (F.), Aschenbestimmung 432.
Mabery (Ch. F.) und Lloyd (R.), Dibrom- und Chlorbromjodakrylsäure 626.
Mabery (Ch. F.) und Robinson (F. C.), o-Jodbenzylbromid und Derivate 665.
Mabery (Ch. F.) und Weber (H. C.), Chlortribrompropionsäure 659.
Macay (J. F. N.), Gewinn. von Silber, Kupfer und Blei aus Erzen 607.
Maccallum (H.), Fabrikation des Zinnobers in China 267.
Machowsky, Zählapparat 412.
Mackay (J. B.), Darst. einer löslichen Cerverb. für medizinische Zwecke 607.
Mackie (S. J.), Explosivstoff 607.
Mackintosh (J. B.), Elektrolytische Bestimmung des Kupfers und das allotropische Kupfer 59.
Mactear (J.), Darst. von krystallisiertem Kohlenstoff 607.
Mahon (R. W.), Volumetrische Bestimm. des Zinks 646. — Derivate der p-Oxy-m-Toluylsäure 678. — Benzoylderivate der Xylolsulfamide 680.
Mailfert, Untersuchungen über das Ozon 337. 353.
Mainzer (K.), Spaltungsverh. gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Säuren 708.
Mallard, Explosionsgefahr für Gas 268.
Mallard u. Le Chatelier, Verbrennungstemperatur und Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes 129. — Spez. Wärme der Gase bei hoher Temperatur 129. — Natur der vibrierenden Bewegungen der Flamme in Gasen 738.
Mallat (A. J.), Nachweis und Bestimm. des Lithiums in den Mineralwässern von Vichy 644.
Mallet (J. W.), Eigenschaften des reinen Aluminiums 772.
Maly (R.), Das Basensäureverhältnis im Blutserum 555.
Maly (R.), Hinteregger (F.) und Andreasch (R.), Caffeïn und Theobromin 393.
Mandelin, Salicylsäure in Violaarten 529.
Mann (W.), Siehe: Graebe.
Maquenne, Einw. von Ozon auf Mangansalz 284. — Siehe: Deherain.
Maquenne (L.), Einw. von Ozon auf die Kohlenwasserstoffe 329.
Marcano (V.), Gärung der Stärke 641. — Direkte Gärung der Stärke 806.
Marchand (E.), Volumetrische Bestimm. des Kalis 605.
Marek (G.), Verteilung des Zuckers in der Rübe 734
Margis (P.), Gewinn. von Sauerstoff aus der Luft 697.
Margottet (J.), Siehe: Hautefeuille.
Marguerite-Delacharlonny (P.), Fabrikation von Blutdünger 809.
Markownikoff, Sulfosäuren im kaukasischen Petroleum 163.
Markownikoff und Ogloblin (N.), Kaukasische Naphta 754.
Markownikoff (M.) und Kablukoff (T.), Hexylglycerin 36.
Markownikoff (W.), Desaggregation von Zinn 23.
Marpmann (G.), Theorie der übersättigten Salzlösungen 200.
Marquardt (H.), Darst. von elastischem Lack 607.
Marquardt (L.), Quantitative Bestimm. des Fuselöls im Branntweine 648.
Martin, Unverbrennlichmachen von Geweben 411.
Marzell (C. J.), Siehe: Domeyer.
Massie (F. A.), Farbloser Mimetesit aus Nevada 819.
Matthews (F. E.), Siehe: Claisen.
Maumené, Die vermeintliche Verbindung NH_3 555.
Maumené (E. J.), Inversion des Zuckers durch Kohlensäure 170. — Theorie der Formiate 193. — Synthese des Chinins 395. — Darst. von Baryt 463. — Einw. des Ammoniaks auf Kupferoxyd 619.
Mauthner (J.), Optisches Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins 547.
Mayer (A.), Wirkung des Labfermentes 249. — Die für die Wirkung des Invertins günstigsten Temperaturen 484. — Praktische Pipette 693.
Meanwell (C. W.), Siehe: Mills.
Mehay (L.), Siehe: Porion.
Meidinger (H.), Anwendung der magnetelektrischen Maschinen in der Metallurgie 238.
Meifsl (E.), Maltose 170. — Veränderungen des Milchcaseïns 502.
Meldola (R.), Geschichte der aromatischen Derivate des Methans 301. 497.
Melville (W. H.), Krystallform der α-Dichlorakrylsäure 626.
Mendelejeff (D.), Bakunaphta 35. — Natur der Überschwefelsäure 145. — Das periodische Elementensystem 209. — Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe 744. — Kaukasische Naphta 754. — Bakunaphta 786.
Menke (A. E.), Siehe: Jackson.
Mensching, Anhydrosalicyldiamidobenzol (Anhydroorthohydroxybenzoyldiamidobenzol) 300.
Menschutkin (N.), Ätherifizierung einiger mehrbasischer Säuren 51. 82. — Isomeriebestimmung der Alkohole und Säuren 154. — Ätherifizierung der Oxysäuren 203. — Einflufs des Molekulargewichtes der Homologen auf den Verlauf der Reaktionen 344. — Bestimm. des Reaktionswertes der Komponenten der Alkohole und Säuren 344. — Bestimm. der Isomerie der Alkohole und Säuren 625. — Bildung und Zers. des Acetanilids 683. — Theorien von Bergmann und Berthelot über die chemischen Reaktionen 746. — Zers. des tertiären Amylacetat durch Wärme 758.

— Einfluſs der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Esterbildung 787. — Bestimm. des chemischen Wertes der Säurekomponenten 792. — Ergänzung zu den Untersuchungen über die Esterbildung 794.
Mering (v.), Reduktionsprozesse im Tierkörper 403. — Verh. des Chloralhydrats und Butylchloralhydrats im Organismus 601.
Merling (G.), Jodwismutverbb. organischer Basen 181. — Tropin 395.
Merti (J.) und Luchsinger (B.), Wirkung von Metallgiften 718.
Merz (V.) und Weith (W.), Darst. von Aminen aus Phenolen und Alkoholen 71. — Synthetische Oxalsäure 627.
Meschezerski (J.), Trennung des Bariums von Strontium und Calcium durch Kaliumchromat 605. — Salze der Wismutsäure 786.
Metger, Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid 300.
Meunier (J.), Einw. von Kaliumcarbonat auf Benzylchlorid und Chlorobenzol 796.
Meunier (St.), Künstlicher Peridot 12. — Meteorit von Estherville 644.
Meyer (A.), Gentianose 219. — Veratrum album und Veratrum nigrum 252. — Siehe: Flückiger.
Meyer (F.), Säuren aus den Phenolen und Phtalsäureanhydrid 359. — Siehe: Gresly. — Siehe: Kraut.
Meyer (L.), Transpiration von Dämpfen 433. — Bildung und Zers. des Acetanilids 707.
Meyer (L.) und Hölzer (A.), Verb. von Schwefligsäureanhydrid mit Phenol 662.
Meyer (P. J.), Senfölglykolid 357.
Meyer (R.), Darst. und Eigenschaften des Benzylalkohols 71. — Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkt 175° 220. — Siehe: Gabriel.
Meyer (R.) und Boner (H.), Hydroxylierung durch direkte Oxydation 71.
Meyer (R.) und Müller (E.), Konstitition der Cuminsäure 359. — Synthese der p-Propylbenzoësäure 359.
Meyer (R.), Benzolformel 761.
Meyer (R.) und Müller (Erw.), Synthese der Cuminsäure 497.
Meyer (V.), Nitrosokörper und die Ketinbildung 356. — Vorlesungsversuche 391. — Siehe: Goldschmidt.
Meyer (V.) und Goldschmidt (H.), Bestimmung des spez. Gew. permanenter Gase bei hohen Temperaturen 673.
Meyer (V.) und Janny (A.), Stickstoffhaltige Acetonderivate 475. — Einw. von Hydroxylamin auf Aceton 475. — Neue Bildungsweise der α-Nitrosopropionsäure und Wirkungsweise des Hydroxylamins 626.
Michael (A.), Synthese des Salicins und des Anhydrosalicylglykosids 802.
Michaelis (A.), Tolylmethylketon 221.
Michaelis (A.) und Becker (P.), Phenylborchlorid und Derivate 220.
Michaelis (A.) und Czimatis (L.), Trimethylphosphorbenzbetaïn 708.
Michaelis (A.) und Gleichmann (L.), Di- und Triphenylphosphin 361. — Aromatische Isophosphine 708.
Michaelis (A.) und Paneck (Cl.), Homologe des Phosphenylchlorids 491.
Michaelis (A.) und Reese (A.), Darst. des Triphenylphosphins 708.
Michaelis (A.) und Schulte (C.), Arsenobenzol, Arsenonaphtalin und Phenylkakodyl 708.
Michaelis (H.), Automatischer Gasverschluſs 692.
Mignon und Rouart, Verkupferung von Guſseisen 264.
Miller (A. K.), Dihydroxybenzoësäure und Jodsalicylsäure 797.
Miller (O.), Dibromnaphtochinon 179.
Miller (W. v.), Amerikanischer Storax 803. — Siehe: Doebner.
Millot (A.), Oxydationsprod. der Kohle durch Elektrolyse 329. — Elektrolytische Bestimm. des Zinks in Mineralien 418.
Mills (E. J.), Schmelzpunkte organischer Verbb. 292.
Mills (E. J.) und Barr (R. L.), Fällung der Alaune durch Natriumcarbonat 459. 706.
Mills (E. J.) und Donald (G.), Einw. von Oxyden auf Salze 66. 145.
Mills (E. J.) und Meanwell (C. W.), Einw. von Oxyden auf Salze 66.
Mills (E. J.) und Pettigrew (J.), Malzen der Gerste 72. 266.
Milosch (H.), Ablagerung von Kalk in dikotylem Holz 43.
Miron und Bruneau, Künstliche Darst. von Calcit und Witherit 643.
Mixter (W. G.), Harnstoff aus Ammoniak und Kohlensäure 633.
Möhlau (R.) und Oehmichen (P.), Dibrom- und Tribrom-o-Amidophenetol 115.
Möller (K.), Apparate zur Filtration von Gasen und Dämpfen 608.
Möller (K. und Th.), Reinigung arsenhaltiger Fabrikabgangswässer 608.
Möller (Th.), Siehe: Möller (K.).
Mohr (C.), Phosphorsäurebestimm. 410.
Moissan (H.), Kaliumchromcyanür 229. — Darst. und Eigenschaften des Chromosulfates 341; der Chromoxydulsalze 344.
Moitessier (A.), Siehe: Engel.
Molcanowsky, Azoxybenzol 761.
Mollenda (A.), Bestimm. der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten 824.
Monckhoven (D. van), Einfluſs der Temperatur auf die Spektren der Metalloide 657.
Monnier (D.) und Vogt (G.), Künstliche Darst. der organischen Elementarformen 241.
Morgan (Th. M.), Einw. der Oxyde des Stickstoffs auf Glas 67.
Morgen (A.), Ammoniakbindungsvermögen der Salze 25.

Mori (A.), Die ersten Prod. der Pflanzenassimilation 565.
Morin (H.), Öl von Licari Kanali 396.
Moritz (E. R.) und Hartley (A.), Mengen der Eiweifsstoffe, welche aus Malz ausgezogen werden 830.
Morley (E. W.), Analyse der Luft 54. — Ursache der Veränderung des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphare 145.
Morley (R. F.), Oxypropyltoluidin 221.
Morris (G. H.), Bestandteile des Harzöles 395. 476.
Morris (J.), Einflufs der Masse auf chemische Umsetzungen 582.
Morse, p-Amidophenol 300.
Moser (J. Ritter v.), Futterhafer 25.
Mourlot (E.), Ersatzmittel für Guttapercha 608.
Müller (A.), Selbstreinigung und Nitrifikation von Schmutzwässern 403. — Pulverisieren von Papierfiltern 408. — Kautschukwischer zum Reinigen von Gläsern 409. — Stärkelösung für Jodreaktion 518. — Bestimm. der Bodenabsorption 530.
Müller (C. L.), Derivate der p- und o-Nitrozimtsäure 491. — Siehe: Erlenmeyer.
Müller (C. L.) und Kircher (G.), Einw. von Blei- und Mangansuperoxyd auf Halogenmetalle 355.
Müller (E.), Siehe: Meyer (R.).
Müller (H.), Gewinn. von Thonerdehydrat und eventuell Alkalien aus natürlichen Thonerdesilikaten 608.
Müller (R.), Methyläthylessigsäure und Oxymyristinsäure in Angelica Archangelica L. 122.
Müller (W.), Verh. der Harnsäure, des Kreatinins, des menschlischen Harns zu Kupferoxyd und Alkalien 520. 521. — Verh. des entfärbten Harns zu Kupferoxyd und Alkali und Nachweis von Zucker in demselben 606. — Darst. des Traubenzuckers und seine Reinheit 631.
Müller-Erzbach (W.), Bestimm. der chemischen Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff 200. — Chemische Verwandtschaft der Metalle 516.
Müller-Jacobs (A.), Darst. fester Fettsäuren 384. — Darst. Türkischroter Farblacke und Farbpulver aus Alizarin 667.
Müntz und Schön, Verlust der Gerbmaterialen an Tannin 74.
Müntz (A.), Galaktin 298. 485.
Müntz (A.) und Aubin, Kohlensäuregehalt der Luft 554. — Bestimm. der Kohlensäure in der Luft 554. — Verteilung des Ammoniaks in der Luft 775.
Muir (M. M. P.), Auflösung von Mangansuperoxyd und Manganerzen in Salzsäure 23. — Atomgewicht des Wismuts 24. — Einw. von Cyankalium auf Wismutnitrat 24. — Halogensalze des Wismuts 24. — Nachweis von Zinn neben Antimon 58. — Vorlesungsversuch über den Einflufs der Zeit, Temperatur und Masse 88.
Muir (M. M. P.) und Robbs (C. E.), Schwefelsäure auf Zink und Zinn 23. — Volumetrische Bestimm. des Wismuts als Oxalat 59. 138.
Muir (M. M. P.) und Thretfall (R.), Einw. von Chlor auf Jodkalium 23.
Mulder (E.), Normalcyanursäure und Derivate 219.
Mulder (E.) und Meulen (van der), Thermochemie des Ozons 391.
Munier (J.), Butterprüfung 730.
Musculus (F.) und Amthor (C.), Weine von 1879. 537.
Musgrave (R. N.), Vorkommen von Nitriten im Speichel 809. — Schön krystallisierter Albit aus Virginien 818.

Nachbaur (K.), Untersuchung der Embryonen von ungekeimtem Roggen auf Gehalt an Diastase 641.
Nadezdin (A.), Siehe: Zuk (K.).
Natterer (C.), Monochloraldehyd 628.
Naudin, Angelicaöl 183.
Naudin (L.), Darst. von Cymol 334.
Neesen, Methode von d'Arsonval zur Aufrechterhaltung konstanter Temperaturen 737.
Nehse (B.), Ofen zum Tempern von schmiedbaren Gufs 272,
Neill, Siehe: Stillmann.
Nencki (M.), Gegen Fraude und gegen Damm und Schreiner 344. — Verbb. der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen 486. — Zulässigkeit gegipster Weine 538. — Geschichte der basischen Fäulnisprodukte 594.
Nenki (M.) und Sieber (N.), Zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffes 219. — Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien 314. — Physiologische Oxydation 600. — Vorkommen von Milchsäure im Harn bei Krankheiten und die Oxydationen in den Geweben der Leukämischen 602.
Nesbit (A. A.), Nachweis von Chlorkalk im Wasser 603.
Nessler (J.), Einflufs der Trester auf den Wein und über Beerfässer 265. — Darst. von Labessenz aus frischem Labmagen 590.
Nessler (J.) und Barth (M.), Weinanalyse 252. 522.
Neugebauer (E.), Jodwismutanilin 181. — Jodwismutverbb. 181.
Neumann (K. C.), Melassengallerte 12.
Neumeister (R.), Bromdichloressigsäure und Chlordibromessigsäure 356. — Siehe: Jacobsen.
Neusser (E.), Lehre von den Harnfarbstoffen 244.
Nevile (R. H. C.) und Winther (A.), Orcin und andre Dioxytoluole 796.
Newall (F. S.), Siehe: Newall (R. S.).
Newall (R. S.), Calcinierofen 608.
Newall (R. S.) und Newall (F. S.), Ap-

parat zur Ausführung chemischer Zersetzungen 608.
Nicol (W. W. J.), Einw. der Hitze auf Thioformanilid 221. — Ausdehnungskoeffizient von Natriumsulfatlösungen 739.
Nicoll, Unverbrennlichmachen von Geweben 411.
Niederhäusern (H. v.), Entstehungsverhältnisse aromatischer Äther 487.
Niederstadt, Argentinischer (Kemmerich's) Fleischextrakt 734.
Niemeyer, Dimethylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid 300.
Niemöller (F.), Galvanische Ströme verursacht durch Konzentrationsunterschiede 648. — Thermodynamik chemischer Vorgänge 441. 700. 775. 812.
Nietzki (R.), Naphtylschwefelsäure 363.
Nilson (L. F.), Thorit von Arendal 819. — Metallisches Thorium 772. — Bestimm. des Äquivalents des Thoriums 772.
Nobbe (F.), Einflufs des Lichtes auf die Keimung der Grassamen 380. — Gemenge von Unkrautsamen als Futtermittel 492.
Nobel (A.), Sprengstoffe 608.
Nölting (E.), Dissociation des Trichlorsulfomethylchlorides 473. — Derivate des Rosanilins 489.
Nölting (E.) und Bourcart (R.), Einw. von Schwefelsäure auf Protocatechusäure 488.
Nölting (E.) und Salis (E. v.), Nitroderivate der Kresole 764.
Nowak (J.), Rauch in gesundheitlicher Beziehung 251.
Noyes (W. A.), Siehe: Remsen.
Nutter (F. C.), Ersatz für Fischbein 624.

Oberlin und Schlagdenhauffen, Mineralquelle Schinznach 407.
Obermayer (A. v.), Diffusion von Gasen 225.
Obernetter (J. B.), Bereitung von Bromsilbergelatine 687.
Odling, Konstitution der chemischen Verbb. 179.
Oechsner (W.) Homonicotiansäure 179.
Oeconomides, Siehe Hanriot.
Oehler (H.), Siehe: Claus.
Oehmichen (P.), Siehe: Möhlau.
Oekonomides (Spir.), Siehe: Baeyer (A.).
Ogier, Siehe: Berthelot.
Ogier (J.), Oxychloride des Schwefels 195. 228. — Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids 227.
Ogloblin, Siehe: Markownikoff.
Olivier (L.), Siehe: Etard.
Ollech (v.), Siehe: Grupe.
O'Neill, Siehe: Stillmann.
Oppel, Zählapparat 412.
Oppenheim, Siehe: Versmann.
Orlowsky (A.), Nachweis von Kadmium bei Gegenwart von Kupfer 138. — Verwandtschaft von Schwefel und Selen zu Metallen 145. — Nachweis von Kupferoxydul 519.
Orth (H.), Nitro-m-Kresole 486. — Dinitrobenzylalkohol 487. — Benzyl-m-Kresyläther 487.
Osmond (F.), Siehe: Witz.
Ostermaier (H.), Siehe: Friedländer.
Ostwald (W.), Chemische Affinitätsbestimm. 82. — Kalorimetrische Studien 197. — Anfertigung und Korrektion von Büretten 968.
O'Sullivan (C.). α- und β-Amylan 53. 170.
Ott (A.), Einflufs des Natrium- und Calciumcarbonates auf den Eiweifsumsatz im Tierkörper 314.
Otto (J. G.), Darst. des Traubenzuckers und seine Titrierung 632.
Otto (R.), Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde 220.
Oudemans (A. C.), Gesetzmäfsigkeiten in der Änderung des spez. Rotationsvermögens der Alkaloide 724.
Owens (M. E.), Siehe: Clarke.

Paal (C.), Einw. von Acetylchlorid auf Benzaldehyd 797.
Pabst (A.), Indophenol 735.
Page (W. T.), Allanit 817. — Metallisches Eisen mit gediegenem Gold 818. — Neues Kupfersulfid aus Colorado 819.
Pagliani (St.), Spezifische Wärmen von Salzlösungen 201.
Palangié und Bedu, Bleichen der Seide 416.
Palm (R.), Methode, das Pikrotoxin aus seiner Lösung als unlösliches Salz auszuscheiden 648.
Palmer (Ch.), Oxydation von m-Toluolsulfamid 681. — Sulfozimtsäure 708.
Paneck (Cl.), Siehe: Michaelis.
Papasogli (G.), Siehe: Bartoli.
Parcus (E.) Neue Gehirnstoffe 245.
Parmentier (F.), Silicomolybdänsäure 230. — Einw. des Kaliumdimolybdates auf Oxyde 619. — Hydrat der Molybdänsäure 774.
Parry (E.) und Cobley (T. H.), Fabrikation von Silicaten der alkalischen Erden 624.
Parsons (H. B.), Aconitsäure im Safte des Sorgho 713.
Paschkis (H.), Nachweis des Quecksilbers in tierischen Substanzen 606.
Pastrovich (P.), Künstlich gefärbte Rotweine 538.
Patera, Unverbrennlichmachen von Geweben 411.
Pattinson (J.), Bestimm. des Arsens im Kupfer 410. — Albocarbonlicht 538.
Pauleau, Siehe: Varenne.
Pawlewski (Br.), Kritische Temperaturen flüssiger Körper 353.
Pearson (J.), Whitestone (J.) und Gabbins (R. R.), Darst. von Schmirgelscheiben 639.

Pease (H. F.), Jones (W.) und Walsh (J.), Rotierende Öfen und Pfannen zur Darst. von schwefelsaurem Kali und Natron 639.
Pebal (L.), Scheidung von Mineralien durch Elektromagnete 516.
Pebal (L.) und Schacherl (G.), Dampfdichte der Unterchlorsäure 610.
Pechiney (A. R.), Fabrikation von Natriumdicarbonat 639. — Ammoniaksodaverfahren 639. — Trennung von Flüssigkeit und Niederschlägen 639.
Pechmann (H. v.), Kondensationsprod. zweibasischer Fettsäuren 359.
Pecold (J.), Mitdämpfen der Zuckerrübe beim Verarbeiten der Kartoffel in Brennereien 537.
Pellet, Bestimm. der Alkalität und des Säuregrades in gefärbten Flüssigkeiten 231.
Pellet (H.), Vorkommen von Ammoniak in Pflanzen 41. - Bestimm. des Gesamtstickstoffes in Düngemitteln 231.
Pellizzari (G.), Siehe: Tommasi.
Peltz (A.), Gelatinieren wässeriger Pflanzenauszüge 607.
Pemberton (H.), Maſsanalytische Bestimm. der Phosphorsäure 604.
Penfield (S. L.), Vorkommen und Zusammens. amerikanischer Varietäten des Monazits 817.
Perkin (A. G.) Siehe: Hummel.
Perkin (W. H.), Citracon- und Mesaconsäureäthyläther und Maleïn- und Fumarsäure 37. 151. 168. — Rotationsvermögen chemischer Substanzen unter dem Einflusse des Magnetismus 435. 578. — Einw. von Acetylchlorid auf Fumarsäure 333. 356. 472. — Zirkularpolarisation durch chemische Körper unter dem Einfluſs des Magnets 658. — Die mit Lichtentwickelung verbundene langsame Verbrennung von Äther etc. 273. 673. 739.
Perrey (A.), Ursprung der zuckerartigen Substanz in den Pflanzen 401.
Perry (N. W.), Siehe: Clarke.
Petersen (Th.), Tripolith 264.
Peterson (K.), Siehe: Krajevic.
Pettenkofer (M.) und Voit (C.), Ausscheidung von N aus dem Tierkörper 26.
Pettersson, Luftthermometer 428.
Pettersson (O.), Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie 82. — Volume der Alaune 674.
Pettigrew (J.), Siehe: Mills.
Pfaundler (L.), Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech 554. — Explosion einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Glasröhre 613.
Pfeiffer (E.), Glauberit, Douglasit und Afterkrystalle von Westeregeln 186.
Pfeiffer (Th.) und Tollens (B.), Verbb. von Kohlehydraten mit Alkalien 170.
Pfordten (O. Freih. v. d.), Reduktion der Molybdänverbb. 706. — Bestimm. der Phosphorsäure 823.
Philipp (J.), Wolframbronze 356. — Siehe: Bamberger.
Phipson (T. L.), Aktinium 152. — Der Farbstoff Ruberin und das Alkaloid Agarythrin in Agaricus ruber 803.
Pichler, Siehe: Simon.
Pichler und Simon, Anhydrobasen auf Jod 300. — Diamylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid 300.
Pickering (Sp. U.), Konstanz der Hyposulfitlösungen 66.
Pictet (A.), Überführung der Fumarsäure in Maleïnsäure 51. — Äther der Rechtsweinsäure 586. — Chinolin und Lutidin 630.
Pieper (C.), Darst. von Melassekalk 639.
Piest (K.), Siehe: Tieman.
Pilcikoff (N.), Bestimm. der Brechungsindices der Flüssigkeiten 737.
Pillitz (W.), Silberoxydul 154.
Pinner (A.), Kondensation des Acetons, II. und III. Mitteilung 356.
Piutti (A.), Harnstoff- und Thioharnstoffderivate der Phtalsäure 801.
Plagemann (A.), Einw. von Aminen auf Dichlornaphtochinon 361.
Planté (G.), Bildung sekundärer Ketten aus Bleiplatten 658.
Plate, p-Toluylsäure und Toluylendiamin 299.
Plimpton (R. T.), Halogenverbindung des Acetylens 786.
Plöchl (J.), Konstitution der Halogenzimtsäuren 710.
Plosz (P.), Neuer krystallinischer farbiger Harnbestandteil 597.
Plugge (P. C.), Vergiftung mit Aconitin 250.
Podwissotzki (V.), Wirksame Bestandteile des Podophyllins 251.
Pohl (O.), Extrakt von China Huanoco 507.
Poleck (Th.), Liquor aluminii acetici 507.
Ponomareff (J.), Cyan- und Cyanursäureäther 356.
Porion (E.) und Mehay (L.), Fabrikation von Alkohol 639.
Portes und Langlois, Bestimm. des Morphins im Opium 60.
Posen (E.), Abkömmlinge des Umbelliferons 220.
Post (J.), Das sogenannte Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten 604.
Potier, Siehe: Allard.
Potylizin (A.), Einfluss der Massen auf die gegenseitige Ersetzung der Haloide 739. — Zusammensetzung der das Petroleum begleitenden und aus Schlammvulkanen geworfenen Wässer 830.
Powell (R.), Fabrikation von schwefligsaurem Kalk 639.
Power (F.), Löslichkeit des Morphinsulfates 723.
Prätorius (G.), Darst. poröser gebrannter Gegenstände zu Absorptionszwecken etc. 640.
Precht (H.) und Wittgen (P.), Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden 674.
Preis (K.), Schwefelverbb. des Arsens 747.
Preis (K.) und Horák (R.), Einw. von Salzsäure auf Schwefelsäure 148.

Preis (K.) und Raymann (B.), Reaktionen und Synthesen mit Jod 785. — Zinntetrabromid 773.
Prentiss (W.), Änderung der Haarfarbe durch Pilocarpin 72.
Prescott (A. P.), Bestimm. der Alkaloide durch Kaliumquecksilberjodid 522.
Preusse, Milchkontrolle 287.
Preusse (C.), Siehe: Baumann.
Prevost (E. W.), Wachstum der Pflanzen in durch Regen abgeschwemmtem Boden 72.
Pribram (R.) und Handl, Spez. Fähigkeit der Flüssigkeiten 88.
Primavesi (J. C.) und Sohn, Glasaräometer und Saccharometer 640.
Prinz (O), Opiansäure 116.
Pröpper (M), Einw. von roter Salpetersäure auf Acetessigäther 475.
Prosper-Closson (J. B. M.), Gewinn. von Magnesia 16.
Prud'homme (M.) und Binder (F.), Chromsäure und Chromate 283.
Prunier (H.), Reinigung des schwefelsauren Zinkoxydes 706.
Punshon (R.), Explosivstoffe 640.
Puscher, Argentine 540.
Puscher (C.), Cementfabrikate etc. gegen Witterungseinflüsse zu schützen 573.

Quillart, Siehe: Jaillet.

Radulovic, Bedingungen der Bildung von Wasserstoffdioxyd bei der Oxydation der Terpene 750.
Radziszewski (Br.), Konstitution des Lophins etc. 677. — Physiologische Oxydation 803.
Radziszewski (Br.) und Wispek (P.), Derivate der drei isomeren Xylole 662.
Ramdohr, Darstellung von kaustischer Magnesia 640.
Rammelsberg (C.), Phosphate des Thalliums und Lithiums 450.
Ramsay (W.), Atomvolum des Jodes 338. — Molekularvolum 370.
Randol (J. B.), Kalifornisches Quecksilber 671.
Raoult, Einw. von Ammoniakgas auf Ammoniumnitrat 340.
Raoult (F. M.), Erstarrung von wässerigen Lösungen organischer Substanzen 437. — Gesetz der Erstarrung der Benzollösungen neutraler Substanzen 561.
Rasinski (F.), Kondensationsprod. aus Phenolen und Essigsäure und Darst. der Säureäther der Phenole 665.
Rathke (B.), Reduktion der Kohlensäure durch Kohle 33.
Raydt (W.), Flüssige Kohlensäure als Löschmittel 671.
Rayman (B), Einw. von Jod auf Campher 801. — Siehe: Preis.
Rechenberg (v.), Gehalt der Fette an Fettsäuren 122.
Redwood, Prüfung von Chloroform 464.
Reese (A.), Siehe: Michaelis.
Reese (J.), Schmelzen des Glases 128.
Regnard (P.), Apparate zum Registrieren der Entwicklung oder Absorption von Gasen 689. — Siehe: Bert.
Regnault (J.) und Roux (E.), Bildung von Kohlenstoffoxychlorid in Chloroform 345.
Reibstein (T.), Komensäure 119.
Reichardt (E.), Torfmoor aus Bad Steben bei Hof 186. — Gesundheitspflege 251. — Liquor Stibii chlorati 251.
Reichardt (H.) und Bittmann (C.), Bestimm. des Rohrzuckers in Lösungen 829.
Reingruber (F.), Siehe: Emmert.
Reinherz (H.), Siehe: Birnbaum.
Reinitzer (B.), Verh. der Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums 605.
Reinitzer (F.), Analyse eines vegetabil. Fettes 626.
Reinke (J.), Reduzierende Eigenschaften lebender Zellen 245. — Leicht oxydierbare Verbb. des Pflanzenkörpers 380.
Reinsch (H.), Erkennung von Metallen und Metalloiden durch das Mikroskop 56.
Reiset (J.), Kohlensäuregehalt der Luft 554.
Rémont (A.), Rasches Verfahren zur Bestimm. der Salicylsäure in Getränken 829.
Remsen (J.), Umwandlung von Ozon in Sauerstoff durch Hitze 609.
Remsen (J.) und Kuhara (M.), Verh. des Nitrometaxylols zu oxydierenden Substanzen 346.
Remsen (J.) und Noyes (W. A.), Beschützung der Gruppe, welche zwei Kohlenstoffatome enthält 660.
Renard (A.), Destillationsprod. des Colophoniums 301. 502. 2. und 3. Teil. 725.
Renard (J. L.), Siehe: Laufrey.
Rennie (E. H.), Einw. von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzol 70. 172. — Benzylphenol und seine Derivate 70. 172. 298. 486. — Neue Chininderivate 121.
Resci, Apoatropin 500.
Reyer (E.), Hartbronze der alten Völker 344. — Geologie des Eisens 407.
Reynolds (J. E.), Apparat zur Verflüssigung von Ammoniak 353. 482. — Metalle mit Schwefelblei oder Bleiglanz zu überziehen 640.
Rheinische Stahlwerke und Hörder Bergwerks- und Hüttenverein, Entphosphorung des Eisens 640.
Rhoussopoulos (O.), Chinolinderivate 802. — Siehe: Kraut.
Riban (J.), Zers. ameisensaurer Salze 49. — Zers. der metallischen Formiate bei Gegenwart von Wasser 129. — Zers. metallischer Acetate 165.
Ricciardi (L.), Analyse von vulkanischer Asche des Ätna 407. — Asche des Vesuvs 516. — Lavastrom vom Ätna 644.
Richardson (Cl.), Trennung und Bestimm. von Kali und Natron in Pflanzenaschen

etc. 417. — Bestimm. der zurückgegangenen Phosphorsäure 645. — Analyse amerikanischer Fette 734.
Riche (A.), Apparat zur elektrol. Bestimm. der Metalle 419.
Richter (M.), Titrimetrische Bestimm. und Verw. des Kaliumdichromates 408. — Alkalität des einfach chromsauren Kalis und der eigentl. Farbstoff des Lackmus 408. — Einw. des doppeltchromsauren Kaliums auf Jodkalium 617.
Richter (M. M.), Siehe: Richter (P.).
Richter (P.) und (M. M.), Quecksilberoxydulchromate 706.
Rickmann (J. P.) und Thompson (J. B.), Fabrikation von Ammoniak 640.
Riess (S. W.), Haarfärbemittel 640.
Ritthausen (H.), Eiweifskörper der Ölsamen 121. — Myronsäure in Raps- und Rübsensamen 122. — Eiweifskörper der Hanf- und Ricinussamen 182. — Verh. des chromsauren Bleies bei Verbrennungen und zu Sauerstoff 231.
Rizza, Einw. von Zinkmethyl auf Chloral 169. 795.
Robbs (C. E.), Siehe: Muir.
Roberts (W. Ch.) und Wrightson (J.), Spez. Gewicht einiger Metalle in flüssigem Zustande 149.
Robinson (Fr. C.), Siehe: Mabery.
Robinson (H. H.), Siehe: Japp.
Römer (H.), Anthracylamin 179. — Neues Nitroanthrachinon und Amidoanthrachinon 802.
Roemer (H.) und Schwarzer (M.), Desoxyisoanthraflavinsäure 392. — Tetranitroisoanthraflavinsäure 392.
Roesler (L.), Weinuntersuchung 522.
Roessler, Verfahren zur Abscheidung von Gold, Silber, etc. aus Schwefelmetallen 543.
Rössler (H.), Schwefelsaure und schwefligsaure Gase 259.
Rogowsky (E. A.), Maxwell'sche Theorie der Gase 737.
Rollet (A.), Entschwefelung des Roheisens 351.
Rollett (A.), Acidalbumine und Alkalialbuminate 724.
Romburgh (P. van), β-Chlorallylchlorid und Derivate 35. — Diformin des Glycerins 37. — β-Chlorpropylidenchlorid 330.
Roozeboom (H. W. B.), Tertiäres Butylbromür 49. — Ammoniumtribromid 68.
Roscoe (H. E.), Erdmetalle des Samarskits 341. — Verbrennung von Capdiamanten 446. — Erdmetalle des Samarskits 465.
Roscoe (H. E.) und Schuster (A.), Spektrum des Terbiums 370. 465.
Rose (A.), Darst. von Phosphorsäure für die Zuckerfabrikation 640.
Rosenfeld (M.), Vorlesungsversuche 219.
Rosenstiehl (A.), Toluoltrot und Xylolrot von Coupier 73. — Isomere Rosaniline 221.
Rosenstiehl (A.) und Gerber (M.), Homologe und isomere Rosaniline 490. — Bedingungen der Bildung der Rosaniline 679.
Roser (W.), Terebinsäure 362. — Pyrocinchonsäure 476. — Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls 485. — Xeronsäure und Pyrocinchonsäure 802. — Pyrocinchonsäureanhydrid und Hydromuconsäureanhydrid 802.
Ross (W. A.), Aluminiumblech zum Lötrohrprobieren 54. — Anwendung der Borsäure beim Lötrohrprobieren 408. — Ursache der Färbung des Sapphirs, Lazuliths, Lasursteines, Smaragdes und Amethysts 643.
Roth (C. F.), Glykoline und Glykoleïne 476.
Rouart, Siehe: Mignon.
Rousseau (G.), Zweiatomiger Alkohol vom β-Naphtol 178. — Einw. des Broms auf das β-Naphtol 711. — Äther des Glykols $C_{22}H_{14}O_2$ 712.
Roux (E.), Siehe: Regnault.
Rudolph (Ch.), Siehe: Fischer.
Rüdorff (Fr.) Gasbrenner 269.
Rügheimer (L.), Diphenylfumarsäure und Diphenylmaleïnsäure 710. — Künstliches Piperin 724.
Ruhemann (S.), Derivate des m-Phenylendiamins und des o-p-Toluylendiamins 72.
Runeberg (J. W.), Filtration von Eiweifslösungen durch tierische Membranen 596.
Russell und Lapraik, Spektroskopische Untersuchung des Chlorophylls 564.

Sabatier (P.), Schwefelverbb. des Siliciums 748.
Sacc, Chemische Monographie der Cucurbitaceen von Uruguay 381. — Pflanzen aus Uruguay 529.
Sachs (J. J.), Farbstoffe 640.
Sachsenroeder und Gottfried, Flüssiger Raffinadezucker 672.
Safranek (Fr.), Neuer Fundort von Opal und Chalcedon bei Tabor 817.
Sainte-Claire Deville (H.) und Debray (H.), Explosive Legierungen des Zinks mit Platinmetallen 468.
Sakurai (J.), Metallverbb. zweiwertiger Kohlenwasserstoffe 51. 629.
Salfejeff (M.), Spez. Volum der Elemente in flüssigen und festen Verbb. 740.
Salis (E. v.), Siehe: Nölting.
Salkowski (E.), Aldehydreaktion mit ammoniakalischer Silberlösung 727.
Salomon (F.), Elementar-Zusammens. der Stärke 482.
Salvioli (G.), Gerinnbare Eiweifsstoffe im Blutserum und in der Lymphe des Hundes 402.
Salzer (Th.), Unterphosphorsäure 148.
Salzmann (M.) und Krüger (F.), Darst. von roten, violetten und grünen Farbstoffen 672.
Sander (O.), Darst. von Kieselsäure aus den Hohofenschlacken 687.
Sanger (C. R.), Siehe: Hill.

Sapper (E.), Einw. der Halogenwasserstoffe auf die zusammengesetzten Äther 203.
Sarauw (A.), Einw. von Phosgen auf Diazoamidokörper 72. 220.
Sarrauw (E.), Dibromhydrochinon 70. — Zusammendrückbarkeit der Gase 289. 321.
Sattison (J.), Regulierung der Explosion von Kaliumchlorat enthaltenden Explosivstoffen 687.
Saytzeff (A.), Prodd. der Reduktion von Chlorsuccinyl und über α-Oxybuttersäure 36. — Überführung des Butyllactons in normale Buttersäure 118. — Prod. der Reduktion von Succinylchlorid 166.
Scerbaceff (A.), Methode der Wasserreinigung für Lokomotiven 829.
Schaare (H.), Schwefelcalciumbestimmung in der Knochenkohle 826. – Siehe: Claus.
Schacherl (G.), Siehe: Pebal.
Schacht (C.), Verh. der Benzoesorten gegen Kaliumpermanganat 252.
Schack und Krische, Amidoanhydroverbb. 299.
Schäffer u. Budenberg, Zählapparat 412.
Schäppi (H.), Bestimm. kleiner Mengen Arsen in Schwefel 232. — Schwefelregeneration aus Sodarückständen 734.
Schaer (E.), Verh. der offizinellen Benzoesäure zu Kaliumpermanganat 507. — Oleum folior. Cinnamom. ceylan. 569.
Scheffer (J. D. R.), Diffusion einiger Verbb. 380.
Scheibler (C.), Darst. von Strontianzucker aus Melasse und Syrup 265. — Saccharin 484. — Galaktin 485.
Scheibler (C.) und Sidersky (D.), Löslichkeit des Strontiumhydroxydes 33.
Scheide, Rauchverbrennung bei Feuerungsanlagen 47.
Schellhammer (H.), Apparat zur Gasanalyse 424.
Schertel (A.), Entkupfern des Werkbleies 570.
Schiff (H.), Alkylensubstituierte Amidosäuren 9. — Aldehydodisulfite von Aminsäuren und von Aminen 39. — Helicin, Arbutin und Paraconin 119. — Akroleïnharnstoff 633. — Methylarbutin 802.
Schiff (R.), Apparat zur Bestimm. des spez. Gewichts von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt 431. — Beziehungen der Molekularvolume zur Atomverkettung 470.
Schiller (F.), Aussüfsen von Saturationsschlamm 264. — Melassenosmose 830.
Schimmel (Fr.), Wasserbad mit constantem Niveau 422.
Schipiloff, (Catherine), Entstehungsweise der Muskelstarre 403.
Schirikoff (A.), Palladium zur Absorption von Wasserstoff 821.
Schlagdenhauffen, Ptomaine in niederen Tieren 723. — Siehe: Oberlin.
Schlagdenhauffen (Fr.), Kolanufs (Sterculia acuminata) von Centralafrika 381.
Schlickum (O.), Untersuchung des Perubalsams 731.
Schlösing (Th.), Absorption flüchtiger Körper unter Mitwirkung der Wärme 369.
Schlösser (E.), Jodwismutdimethylamin 181.
Schmalzigaug (H.), Siehe: Gerber.
Schmidt (O.), Elimination des Quecksilbers aus dem Körper 46.
Schmidt-Mühlheim, Fadenziehende Milch 566.
Schmidt (W.), Neue Bildungsweise des Resocyanins 299.
Schmiedeberg (O.), Oxydationen und Synthesen im Tierkörper 598. — Spaltungen und Synthesen im Tierkörper 599.
Schmitt (R.), Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, resp. Stickstoff 100.
Schmitt (R.) und Andresen (M.), Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen 117.
Schneider, Prüfungsmethoden des Jodkaliums 233.
Schneider (A.) Darst. des Aconitins 251.
Schneider (C.), Offizinelle Benzoesäure 569.
Schoch (R.), Siehe: Lunge.
Schön, Siehe: Müntz.
Schorlemer (C.), Siehe: Dale.
Schotten (C.), Coniin 802.
Schotten (G.), Über Piperidin 395..
Schreder (J.), Siehe: Barth.
Schreiner (L.), Siehe: Damm.
Schröder (H.), Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der chemischen Konstitution 88. 436. — Volumkonstitution flüssiger Verbb. 88. 548. — Ermittlung der Volumkonstitution fester Verbb. 88. — Abhängigkeit der Molekularrefraktion flüssiger Verbb. von ihrer chemischen Zusammens. 370.
Schröder (J.), Siehe: Councler.
Schröeder (M.), Thallium als Indikator 231.
Schrötter (H.), Siehe: v. Gerichten.
Schubert (St.), Diisobutylhydrochinon und Derivate 663.
Schüler (G.), Dioxyanthracen aus der α-Anthrachinondisulfosäure 802.
Schützenberger (P.), Eine chemische Anomalie 129. — Verh. des Calciumcarbonates in der Wärme 150. — Einw. von Natrium auf Benzol 172,
Schützenberger (P.) und Colson (A.), Silicium 614.
Schuller (A.), Bildungswärme des Wassers 274. — Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei Verbrennung 281.
Schulte (C.), Phenylarsensulfide 708. — Siehe: Michaelis.
Schulten (A. de), Künstliche Darst. von Analcim 185. — Künstiche Darst. des krystallisierten wasserhaltigen Silicates 405.
Schultz (G.), Molekulare Umlagerung einiger Hydrazoverb. 684. — Siehe: Levy. — Siehe: Knapp (H. v.). — Siehe: Strasser.
Schulz (H.), Einw. von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone 357. — Unschäd-

lichkeit von vernickeltem Geschirr 479. — Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure 567. — Theorie der Arsenwirkungen 643. — Siehe: Binz.
Schulze (A.), Ausdehnung der wichstigsten Titrierflüssigkeiten durch die Wärme 409.
Schulze (B.), Fettbildung im Tierkörper 716.
Schulze (E.), Stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile 89. — Bestimm. des Ammoniaks in Pflanzenextrakten 234. — Bestimm. der Eiweifsstoffe und der nichteiweifsartigen Stickstoffverbb. in Pflanzen 532. — Cholesterine 723.
Schulze (E.) und Barbieri (J.), Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern 380. — Über die Cholesterine 397.
Schulze (E.) und Eugster (E.), Stickstoffhaltige Bestandteile der Kartoffelknollen 380.
Schulze (H.), Schwefelarsen in wässeriger Lösung 613.
Schulze (K. E.), Phoron aus Glycerin 202.
Schulze (O.), Akkumulatoren 718.
Schuster (A.), Siehe: Roscoe.
Schwanert (H.), Grofse Krystalle von Ammonmagnesiumphosphat in 100 Jahr altem Harn 229.
Schwarz (H.), α-, β-, γ-Isomere des Pyrokressols 764.
Schwarzer (M.), Siehe: Roemer.
Scott (A.), Siehe: Dewar.
Seamon (W. H.), Vermeintliches Meteoreisen aus Virginia 820. — Gediegenes Palladiumgold aus Brasilien 819. — Darst. von Verbb. des Kohlenstofftetrachlorids mit Chlorwasserstoff 776. — Analyse eines Granats 818. — Analyse eines Fergusonits 818. — Niobsäuremineral 818. — Gold- und Silberlegierungen aus Columbia 819. — Analyse eines mit Orthit zusammen vorkommenden Minerals 819.
Sebek (G.), Siehe: Sebek (J.).
Sebek (J.) und (G.), Zahlapparate für Diffusionsgefäfse 412.
Sebor (Fr.), Ammoniakgewinn. aus Teerwässern 831.
Sell (E.), Wasseranalyse 55.
Semper, Siehe: Fahlberg.
Senderens, Siehe: Filhol.
Senhofer (C.), Naphtalintetrasulfosäure 363.
Sennewald, Alkylverbb., Amylanhydrodiamidobenzol 300.
Sestini (F.), Ulminverbb. 8. — Zusammens. der Ulminverbb. 8. — Falasco (Sumpfkraut) zum Düngen 41.
Setterberg (K.), Darst. von Rubidium und Cäsium und ihrer Verbb. 149.
Seubert (K.) und Link (G.), Pfahlbau-Nephrite 186.
Sexton (A. H.), Bestimm. des Arsens im Kupfer 604.
Shimer (P. W.), Siehe: Drown.
Sicha (A.), Rotwerden der Carbolsäure 486.
Sidersky (D.), Bestimm. des Invertzuckers auf alkalimetrischem Wege 827.
Siebdrath, Unverbrennlichmachen von Geweben 411.
Sieber (N.), Siehe: Nencki.
Silva (R. D.), Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Propylenchlorjodid und Isopropylchlorid 6.
Simand (F.), Gerbstoffbestimmungsmethode nach Löwenthal 647.
Simon, Siehe: Pichler.
Simon und Pichler, Diäthylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid 300.
Simon (S. E.), Neue Darstellungsweise von Alizarinorange 391.
Singer (M.), Über die Holzsubstanz und die verholzten Gewebe 595.
Skalweit (J.), Einw. von Äther und Alkohol auf Tabak 234. — Extraktbestimm. im Kaffee 648.
Skraup (Zd. H.), Chinolinderivate 357. — Synthetische Versuche in der Chinolinreihe 631. — Cinchomeronsäure 631.
Skraup (Zd. H.) und Vortmann (G.), Derivate des Dipyridyls 714.
Sloane (B. E.), Absorption von Chlor durch Arsenchlorid 148. — Analyse eines Helvins 818. — Löslichkeit von Jod in Arsentrichlorid 776. — Arsenpentajodid 776.
Sluginoff (N. P.), Galvanische Leitungsfähigkeit der Metalle 17.
Smirensky (A.), Diallyläthylcarbinol 35. 164.
Smith (A. P.) und Lowe (W. B.), Dissociation des Chlors 280. 444.
Smith (B. E.), Einw. von Phosgengas auf Diäthylnaphtylamin 13. 363. — Darst. von Diäthylnaphtylamin 391. 499. — Einw. von Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin 391. 499. — Einw. von Phosgengas auf Diäthylnaphtylamin 499.
Smith (J. L.), Bestimm. des Phosphors im Eisen 409.
Smith (W) und Davis (G. W.), Krystallinische Molekularverbb. des Naphtalins und Benzol mit Antimontrichlorid 702. — Vollständige Chlorierung des Chinolins 808.
Smith (W.) und Takamatsu (T.), Phenylnaphtalin 40. — Sulfonsäuren abgeleitet vom Isodinaphtyl 40. 178. — Phenylnaphtalin 178. — Pentathionsäure 444.
Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest, Apparate zur Destillation von Flüssigkeiten 688.
Söllscher (C.), Homologe des Desoxybenzoins und Benzophenons 710.
Sörensen (N. G.), Schwarzfärben von Leder 687.
Sokoloff (N.), Nitrierung von Mannit 113. — Nitrierung von Milchzucker 170.
Sokoloff (N. W.), Apparat für Gasanalyse 699.
Solthien, Abscheidung von Silber aus Legierungen 460. — Darst. von Auronatrium chloratum 507.
Solvay (E.), Fabrikation von Chlorwasserstoffsäure 687. — Fabrikation von Chlorkalk 688. — Darst. von Chlorwasserstoff 688.

Soxhlet (F.), Aräometrische Fettbestimmungsmethode für Magermilch 533.
Spiegel (A.), Suberon 37. 166. — Vulpinsäure 716. — Euxanthinsäure 802.
Spitzer (F. V.), Siehe: Kachler.
Sponnagel (F. G.), Darst. von Wasserglas 688.
Spring (W.), Ausdehnung des Schwefels, Selen und Tellur 146. — Spez. Gewicht des Schwefels 146. — Bildung von Legierungen durch Druck 380. — Ausdehnung der Alaune 516. — Nichtexistenz der Pentathionsäure 610. — Ausdehnung isomorpher Salze 739.
Spring (W.) und Legros (E.), Ätherunterschwefligsäuren und organische Disulfide 757.
Spring (W.) und Winssinger (C.), Einw. von Chlor auf Sulfonverbb. und organ. Oxysulfide 329.
Spruck (L.), Siehe: Claus (A.).
Sreznevsky (B.), Cohäsion wässeriger Chlorzinklösungen 5. — Beziehungen zwischen Verdunstungsgeschwindigkeit der Natur und der Gröfse der Verdunstungsfläche 769.
Stahel (H.), Eisengehalt von Leber und Milz 46.
Stammer (K.), Substitutionsmethode zur Gew. von Zuckerkalk aus Melasse 412. — Unters. der Rüben auf Zuckergehalt 734.
Stauffer (B.), Siehe: Krafft.
Stearn (D.), Siehe: Clarke.
Stebbins (J. H.), Einw. von Diazokörpern auf α-Thymolsulfosäure 220.
Stebbins (J. H. jun.), Verb. von Diazokörpern mit der α-Thymolsulfosäure 70. — Neue Salze der α-Thymolsulfosäure 70.
Steenbuch (Chr.), Mikroskopische Unters. des Mehles 60.
Steiger (E.), Siehe: Treadwell.
Steiner (A.), Wirkung des Chlors auf Amide 660. — Zersetzungsprod. des Nitroessigäthers 660. — Quantitative Umsetzung der Persulfocyansäure mit Cyankalium 660.
Steinmann (A.), Basisches Kupfersulfat 706.
Stempnewsky (N.), Isomere Körper der Formel $C_4H_{10}SO_4$ 757.
Stepanoff (A.), Differentialgalvanoskop 771.
Stephan (R.), Siehe: Tiemann.
Steudel (V.), Transpiration von Dämpfen 433.
Steudemann (H.), Siehe: Gabriel.
Steuer (J.), Darst. von künstlichen Mühlsteinen, Schleifsteinen und Walzen 688.
Stillmann (J. M.) und O'Neill (C.), Neue Fettsäure in der Frucht des kalifornischen Lorbeerbaumes 659.
Stoddard, Anhydroverbb. 300. — Siehe: Hanemann.
Störk (M.), Bereitung des Fromage de Brie 208.
Stohmann (F.), Bestimm. der freien Säuren in Fetten 237.
Stoklasa (J.), Verwitterungsprozefs von Orthoklas 11. — Stickstoffverbb. in Meteorwässern 820. — Geochemische Verhältnisse der böhmischen Kreideformation 819.
Stolba (F.), Zinkhaltiges Ammoniak 148. — Reindarst. von Lithiumcarbonat 150. — Taragranaten 185. — Graphitbad 227. — Mineralwasser des Pilsner bürgerlichen Brauhauses 407. — Rascher Nachweis von Magnesia in Kalksteinen und Wässern 417. — Analyse eines Konservesalzes 538. — Verarbeitung von Tellurerz 746. — Darst. von Kupfersulfid 751. — Volumetr. Bestimm. von Cer, Lanthan und Didym 826. — Bestimm. der Kohlensäure in Sodawasser 824.
Stoljetoff (A. G.), Kritischer Zustand der Körper 740.
Stone, Flufsmittel für das Probieren basischer Silbererze 419.
Strasser (H.) und Schultz (G.), Neue Bildungsweise des Diphenyls und über Diorthodiamidodiphenyl 221.
Straus (O. E.), Kritische Temperatur des Wassers 2.
Streatfield (F. W.), Siehe: Japp.
Strecker (O.), Isomere Säuren, Itacon-, Mesacon- und Citraconsäure 659.
Streng (J. Ph.), Darst. von geruchlosem Brauerpech 688.
Streuli (J.), Universalmalerfarbe 688.
Studer (A.), Butylierung des Anilins 220.
Stünkel (C.), Anhydroverbb. 301.
Stünkel (C.), Wetzke (Th.) und Wagner (P.), Bestimm. der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode 604.
Stutzer, Quantitative Bestimm. der Proteïnstoffe 236. — Vork. von Nucleïn in den Schimmelpilzen und in der Hefe 597.
Stutzer (A.), Bestimm. des Proteïnstickstoffs 519.
Stutzer (A.), Fassbender (G.) und Klinkenberg (W.), Nahrungsmittel für Kranke und Kinder 538.
Sullivan, Siehe: O'Sullivan.
Swarts (Th.), Bromhaltige Campherderivate 710. — Geschichte der Isomerie des Dibromcamphers 710.

Takamatsu (T.), Siehe: Smith.
Tamm (A.), Eisenanalysen 766.
Tanret (C.), Peptone und Alkaloide 312.
Tappeiner (H.), Darmgase der Pflanzenfresser 72. — Bildungsstätten des Phenols, Skatol, Indol im Darmkanal der Pflanzenfresser 72. — Vergleichende Unters. der Darmgase 601.
Tappeiner (W.), Celluloseverdauung 403.
Taylor, Magnesium- und Natriumsulfocarbonat 614.
Teegarten (E.), Üb. bulgarisches Opium 812.
Teichmann, Siehe: Gawalowski.
Teploff (M. N.), Geissler'sche Röhren 22.
Ter-Grigoriantz, Hemialbumosurie 598.
Teuber (E.), Eschka'sche Quecksilberprobe 233.

Thaer, Fehlergrenzen bei Felddüngungsversuchen 530.
Thate (A.), Verh. der o-Nitrooxyphenylessigsäure gegen Reduktionsmittel 360.
Thenard (P.), Schwarzer Phosphor 613.
Thibault (P), Siehe: Lefort.
Thomas und Gilchrist, Stahlerzeugung aus phosphorhaltigem Roheisen 667.
Thomayer, Siehe: Jandous.
Thompson (J. B.), Siehe: Rickmann.
Thomsen (J.), Brechungsvermögen und Verbrennungswärme 202. — Benzol, Dipropargyl und Acetylen. Konstitution des Benzols 332.
Thomsen (Th.), Optisches Drehungsvermögen der Apfelsäure und ihrer Salze 331.
Thomson (J. S.), Siehe: Galletly.
Thomson (J. M.) und Bloxam (W. P.), Krystallisation übersättigter Lösungen gewisser Salze 739.
Thorne (L. T.), Dimethylmalon- und Dimethylbarbitursäure 36. 166.
Thorpe (F. E.), Mineralwässer von Yorkshire 186. — Zink, Magnesium und Eisen als Reduktionsmittel 342. - Verh. von Zink, Magnesium und Eisen als Reduktionsmittel für angesäuerte Ferrisalzlösungen 465. — Einw. von Phosphorylchlorid auf Silbernitrat 465. — Einw. der Oxychloride des Schwefels auf Silbernitrat 465.
Thorpe (T. E.) und Dyson (S.), Einw. von Thiophosphorylchlorid auf Silbernitrat 339.
Threttfall (R.), Siehe: Muir.
Thresh (J. C.), Bestandteile des Ingwers 539. — Mineralwasser der Buxtonquelle 408. 820.
Thudichum (J. L. W.), Phrenosin 246. — Neue Gehirnstoffe 247. — Würde und Würdigung (Gegen E. Drechsel) 597.
Tichomiroff (W.), Siehe: Lidoff.
Tiemann (F.), α-Anilidoisobuttersäure, ihr Amid und Nitril 797.
Tiemann (F. und Kraaz (R.), Konstitution des Eugenols 708. — Abkömmlinge der Homoferulasäure 710.
Tiemann (F.) und Ludwig (R.), Metoxybenzaldehyd und Derivate 797.
Tiemann (F.) und Piest (K.), Phenylanilidoessigsäure 797.
Tiemann (F.) und Stephan (R.), Nitrile der α-Anilido-, α-p-Toluido- und α-o-Toluidopropionsäure 797.
Tiemann (F.) und Will (W.), Konstitution des Äsculetins 802.
Tilden (W. A.), Kohlenwasserstoffe der Formel $(C_5H_8)_n$ 658.
Tjaden-Moddermann (R. S.), Reinigung der Schwefelsäure durch Krystallisation 338.
Tollens (B.), Formaldehyd oder Oxymethylen 660. — Ammoniakalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyd 727. — — Ammonalkalische Silberlösung als Reagens auf Formaldehyd 826. — Siehe: Grupe. — Siehe: Pfeiffer.
Tomaschek (A.), Mikroskopische Untersuchung der Getreidemehle 647.
Tommasi (D.), Elektrolyse des Wassers 20. — Thermisches Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen 133. — Stabilität des Kupferoxydhydrates 286. — Elektrolyse des destillierten Wassers 321. — Elektrolyse 322. — Reduktion des Bromsilbers durch das Licht 343. — Chemische Arbeit der galvanischen Säule 433. 577. — Einfl. der positiven Elektrode auf die chemische Arbeit der galvanischen Säule 434. — Einw. von Aluminium auf Kupferchlorid 467. — Gebrauch der Zinkkohleelemente bei der Elektrolyse 481. — Elektromotorische Kraft eines Zinkkohleelementes 547. — Numerische Relationen thermischer Vorgänge 674. — Gesetz der thermischen Substitutionskonstanten 676. — Elektrolyse der Salzsäure 743. — Hydrate des Eisenoxydes 771. — Nascierender Wasserstoff 749. — Zersetzung von Kupferacetat 787.
Tommasi (D.) und Pellizzari (G.), Veränderung des Eisenoxydhydrates beim Aufbewahren 284.
Townsend (J.), Bereitung von Chlor 720.
Trabitsch, Siehe: Gawalowsky.
Traub (M. C.), Englisches Methylenchlorid 812.
Traube (J.), m-Uramidobenzoesäure und Harnstoffdibenzoesäure 708. — Einw. von Chlorcyan auf Amidosäuren 797.
Traube (M.), Aktivierung des Sauerstoffs 227. 353. — Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff 776.
Treadwell (F. F.), Bestimm. des Chroms 646.
Treadwell (F. P.) und Steiger (E.), Nitrosoaceton und Ketin 356.
Trenk (H.), Siehe: Ballatscheano.
Tresca, Siehe: Allard.
Tresh, Siehe: Thresh.
Tribe (A.), Siehe: Gladstone.
Troost (L.), Siedepunkt des Zinks 281. — Neue Verbb. des Ammoniaks mit Salpetersäure und Essigsäure 283. — Siedepunkt des Selens 444. — Bestimm. der Dampfdichten 548. — Zusammendrückbarkeit der Elemente und der daraus entstehenden Verbb. 578. — Äquivalent der Phosphorjodide 579.
Tubbe, Siehe: Kronberg.
Tucker (J. H.), Wirkung organischer Nichtzuckerstoffe auf alkalische Kupferlösung 266.
Tunner (P. v.), Lage der Eisenindustrie in Steiermark und Kärnten 734. — Reformen in der Darst. des Eisens 734.
Turek (G.) u. Kettler (J.), Verdampfungsapparate 412.
Twynam (Th.), Fabrikation von Magnesia 720.

Uelsmann (H.), Verwendung von Siliciumeisen für Mineralsäuren enthaltende Gefäſse 720. — Anwendung von Siliciumeisen in galvanischen Batterien 720.
Ulbricht (R.), Most- und Weinanalyse 236.
Ulex (G.), Bestimm. der Verunreinigung der Rapskuchen 234.
Ulm (G.), Siehe: Eder.
Urbain, Siehe: Fremy.
Urban (J.), Damiana 507.
Urech (F.), Strobometrische Bestimm. der Invertierungsgeschwindigkeit von Rohrzucker 827. — Siehe: Hell.

Van Bastelaer, Siehe: Bastelaer.
Van der Meulen, Siehe: Mulder.
Van Dorp, Siehe: Hoogewerff.
Varenne, Hydrat des Chrombromids 5. — Einw. der Wasserstoffsäuren auf alkalische Chromate 5.
Varenne (E.) und Pauleau, Löslichkeit von Barium- und Strontiumsulfat in conc. Schwefelsäure 68.
Veley (V. H.), Höhere Oxyde des Mangans und deren Hydrate 153. 229. des Mangans und Hydrate ders. 229.
Venator (E.), Strontianit in Westfalen 185.
Versmann und Oppenheim, Unverbrennlichmachen von Geweben 411.
Vieille, Nitrocellulose 682. — Siehe: Berthelot.
Villavecchia (V.), Siehe: Lunge.
Villier (A.), Tetranitroäthylenbromid 330.
Villiers (P. de), Unoxydierbare Legierungen 720.
Violle (J.), Diffusion des Kohlenstoffes 137. — Siedepunkt des Zinks 284.
Virchow (C.), Methode der Fleischkontrolle 250. — Einw. des benzoesauren und salicylsauren Natrons auf den Eiweißumsatz im Körper 250.
Vogel (H. W.), Photometer 547. — Verschiedene Modifikationen des Brom- und Chlorsilbers 547.
Vogler (Ch. A.), Schwankungendes Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre 556.
Vogt (G.), Siehe: Monnier.
Vogt (G.), und Henninger (A.), Lutorcin, isomer mit Orcin 357.
Voit (C.), Siehe: Pettenkofer.
Voracek, Darst. von Sauerstoff 464.
Vorbach (E.), Stahlerzeugung aus Phosphorgußeisen 830.
Vortmann (G.), Bestimm. des Chlors neben Brom und Jod 519. — Best. des Chlors neben Brom und Jod, und des Broms neben Jod 603. — Kobaltammoniumverbb. 706. — Kobaltsulfat 706. — Siehe: Skraup.
Voswinckel (H.), Abkömmlinge des Salicylaldehyds 797.
Vrau (G.), Siehe: Bleunard.
Vries (H. de), Funktion der harzartigen Stoffe in den Pflanzen 565
Vrij (J. E. de), Bestimm. der Alkaloide der Chinarinde 522.
Vulpius, Eigentümliches Verh. des salzsauren Chinins 500. — Liquor aluminii acetici 507.
Vulpius (C.), Lösungsmittel für Jodoform 252.

Waage (A.), Produkte der Einw. von Ammoniak auf Propionaldehyd 628.
Waas (E), Einw. von Dichloräther auf Benzol 486.
Wagener (G.) Berechnung der Glassätze und über die Natur des Glases 261. — Über Glassätze und die Anw. natürlicher Silicate in der Glasfabrikation 569.
Wagner (A.), Zers. des Stickoxyduls und eines Gemenges von Stickoxydul mit Stickoxyd 610.
Wagner (E.), Popoff'sche Regel der Oxydation der Ketone 785.
Wagner (G.), Einw. der Zinkalkyle auf Aldehyde 51.
Wagner (P.), Siehe: Stünckel.
Walder, Einw. von β-Dinaphtol auf Chlorzink-Anilin 71.
Walder (H.), β-Dinaphtol 802.
Walitzky (W. E.), Terpin 257.
Walker (Ch. Cl.), Reinigung von Steinkohlengas 720.
Wallach (M.), Kohlensäureäther des Isohydrobenzoins 361.
Wallach (O.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin 72. — Geschichte der Azofarbstoffe 221. — Oxaline und Glyoxaline 356. — Basenbildung aus Säureamiden 361. — Einw von Phosphorpentachlorid auf Säureamide 761.
Wallach (O.) und Kiepenheuer (L.), Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol 70.
Walrand (Ch.), Entphosphorung des Roheisens 536.
Walsh (J.). Siehe: Pease.
Walton (E. M.), Verflüssigung und Kälteerzeugung durch gegenseitige Einw. fester Körper 197.
Waltz (G.), Propyl- und Isopropylbernsteinsäure 356. — Propyl- und Isopropyläthenyltricarbonsäureester 760.
Wanklyn (J. A.) Siehe: Bolton.
Warder (S. B.), Geschwindigkeit der Verseifung des Essigsäureäthyläthers 208 — Wroblewsky's Bemerkung zur Benzolformel 662.
Warington (R.), Bestimm. der Salpetersäure im Boden 582. 645. — Bestimm. von Salpetersäure und Stickoxyd durch Ferrosalze 603. 645.
Warren (C. M.), Gewinn. von Anthracen 367.
Warth (C.), Siehe Kelbe.
Wartha (V.), Nachweis der freien schwefligen Säure im Wein 647.

Wasowisz (C.), Crotakonsäure 787.
Wassilieff (N. P.), Wirkung des Kalomels auf Gährungsprozesse und Mikroorganismen 243.
Wassmus (G.), Spiritusfabrikation aus Kartoffeln und Erzeugung von Schlempe für das Vieh 387.
Wasum, Einfluſs von Schwefel und Kupfer auf den Stahl beim Verarbeiten desselben in der Wärme 666.
Watson (G.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Nickelsalze 614.
Watts (F.), Analyse von Eisen und Stahl, und Bestimm. des Kohlenstoffs und Siliciums darin 605.
Weber (A.), Chlorcalcium 776.
Weber (A.) und Heim (R.), Darst. von aromatischen Phosphorsäureäthern 361.
Weber (H. C.), Siehe: Mabery.
Weber (R.), Explosion von Petroleum etc. 12. — Verh. des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten 338. — Verh. des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten 338. — Patinabildung 571. — Salpetersaures Zinn 618.
Websky, Phenakit in der Schweiz 185. — Meteorit von Uruguay 518.
Wegscheider (R), Derivate und Konstitution der Opiansäure und der Hemipinsäure 715.
Weidel (H.), Tetrahydrocinchoninsäure 258.
Weidel (H.) und Brix (R.), Cinchon- und Pyrocinchonsäure 715.
Weigelt (C.), Schädlichkeit der Abwässer für die Fischzucht 251.
Weil (F.), Direkte Verkupferung von Guſseisen und Stahl 264.
Weinberg (A.), Siehe: Friedländer
Weinlig (E.), Roheisenproduktion Englands und Deutschlands 415.
Weith (W.), Siehe: Merz.
Weldon's Verfahren und Apparat zur Darst. von Chlor 569.
Weller (A.), Bestimm. und Scheidung von Antimon und Zinn 604.
Werner (H.), Stärkemehlgehalt der Radix Belladonnae 812.
Weselsky (P.) und Benedikt (R.), Nitroprodukte aus der Reihe der Brenzcatechine 663.
Wethered (F.), Einw. zerfallender organischer Substanzen auf die Steinkohlenperiode 186.
Wetzke (Th.), Siehe: Stünkel.
Weyl (Th.), Darst. von metallischem Kupfer zur Elementaranalyse 519.
Weyl (Th.) und Goth (A.), Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Phloroglucin 70.
Weyl (Th.) und Zeitler (H.), Saure Reaktion des thätigen Muskels und die Rolle der Phosphorsäure beim Muskeltetanus 596.
White (J. F.), Siehe: Jackson.
Whitestone (J.), Siehe: Pearson.
Widmann (O.), Synthese von Thymol aus Cuminol 220. — α- und ι-Dichlornaphtaline 802.
Wiedemann, Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten chemischer Verbb. 380.
Wiegand (E.), Siehe: Beilstein.
Wiesenthal, Desodoration des Moschus 639.
Wiesner, Uranylkaliumchromate 777.
Wiesner (F.), Turmalingranit 817.
Wilber (F. A.), Siehe: Austen (P. T.).
Wilde's Chlorsilber-Gelatineplatten für Diapositive 350.
Wiley (H. W.), Drehungswirkung der Glykose und des Traubenzuckers des Handels 264. — Bestimm. von Dextrose, Maltose und Dextrin im Stärkezucker 827.
Will (W.), Die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Basen 361. — Thiurethane 485. — Siehe: Tiemann.
Will (W.) und Bielschowski (O.), Einw. von Jodalkylen auf Ditolylthioharnstoff 491.
Willgerodt (C.), Einw. einatomiger Alkohole und Kaliumhydroxyd auf p-Nitrochlorbenzol 71. — Einw. von ätzenden Alkalien auf halogenierte Verbb. in Acetonlösungen 49. — Einw. alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf p-Nitrochlorbenzol 349. — Überführung des Acetonchlorforms in die Oxyisobuttersäure 796. — Nebenprodukte bei der Darst. des Acetonchloroforms 796.
Williams (C. G.), β-Lutidin 114.
Williams (W. C.), Siehe: Bedson.
Williamson, Bequeme Darst. von Kohlensäure 33.
Wilm (Th.), Chemie der Platinmetalle 23. — Gewinn. des Palladiums 153. — Gewinn. und Reinigung des Palladiums 153. Chemie der Platinmetalle 706.
Winkler (C.), Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat 691.
Winssinger (C.), Siehe: Spring.
Winther (A.), Siehe: Nevile.
Wislicenus (J.), Schätzung der Haftenergien der Halogene und des Natriums an organischen Resten 469.
Wispek (P.), Siehe: Radziszewski.
Witt (N.), Siehe: Köchlin.
Wittenberg (M.), Resocyanin und die Einw. von Acetessigäther auf die Phenole 665.
Wittgen (P.), Siebe: Precht.
Witz (G.) und Osmond (F.), Gewinn. von Vanadinpräparaten aus den basischen Schlacken von Creusot 569.
Wleugel (S.), Nitrosobuttersäure 356. — Nitrosoacetessigäther 356.
Wolff (C. H.), Apparat zur Bestimm. der Essigsäure im Weine 105. — Nachweis von Fuchsin im Wein durch Stearin 670. — Quantitative Bestimm. von Stärkesyrup im braunen Zuckersyrup 827.

Wolff (E.), Funke (W.) und Kreuzhage (C.), Ausländische Ölkuchen 41.
Wolffhügel (v.) und Hüppe, Eindringen der Hitze in das Fleisch bei der Zubereitung 267.
Wolffhügel (G.), Schweflige Säure als Desinfektionsmittel 334. — Siehe: Koch.
Wolffhügel (G.) und Knorre (G. v.), Verschiedene Wirksamkeit von Carbolöl und Carbolwasser 367.
Wood (C. H.) und Barret (E. L.), Verb. von Chinin und Chinidin 180.
Woodcock (R. C.), Leimgallerte zur Dialyse 521.
Woodward (A. S.), Manganoxyd in den Yoredalefelsen 517.
Wormley (Th. G.), Bestimm. des Harnstoffs durch Natriumhypobromit 138.
Worms (R.), Konstition der Nitronaphtole 802.
Wortmann (J.), Untersuchung über das diastatische Ferment der Bakterien 593.
Wright (A. W.), Apparat zur Destillation des Quecksilbers im Vakuum 103.
Wrightson (J.), Siehe: Roberts.
Wroblewsky (E.), Zur Frage über die Benzolformel 357. — Oxydation des symmetrischen Nitroxylols 357.
Wroblewsky (S.), Verb. der Kohlensäure mit Wasser 148. — Zusammens. des Kohlensäurehydrates 420. — Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser 449.
Wühsche (A.). Darst. von Essigsäure 367.
Würtz, Pyridin- und Chinolinbasen 297.
Würtz (A.), Wirkungsweise der löslichen Fermente 241. — Einw. von Äthylenchlorhydrin auf die Pyridinbasen und Chinolin 588.
Wunderlich (F.), Trennung des in Gesteinen vorhandenen Quarzes von Silicatkieselsäure 232.

Yoshida (H.), Siehe: Atkinson.
Young (S.), Alkylfluorid 113.
Yvon, Prüfung von Chloroform 463.

Zabudzky (G.), Kohlehydrat aus dem Kohlenstoff des Gufseisens 482.
Zaioncewsky (V.), Kristischer Zustand der Körper 769.
Zander (A.), Spez. Volum von Flüssigkeiten 673. — Spez. Volume einiger Allyl- und Propylverbb. 739.
Zatzek (E.), Bienenwachs 626.
Zeitler (H.), Siehe: Weyl.
Zenger (K. V.), Zählapparate für Diffusionsgefäfse 412.
Zepharovich (V. Ritter v.), Die Formen des Dibromcamphers 499.
Ziegler, Quantitative Bestimm. der Schwefelsäure 56.
Zimmermann (C.), Eigenschaften und Atomgewichte des Urans 355. — Mafsanalytische Bestimm. von Ferro- und Uransalzen 605. — Relative Beständigkeit der Chromoxyde etc. in Beziehung zu den Atomgewichten dieser Elemente 617. — Uran 617. — Reduktion der Chromisalze 617.
Zimmermann (J.), Einw. von Chloressigsäureäther auf Phenylendiamin 361.
Zincke (Th.), Einw. von Aminen auf Chinone IV. und V. Mitteilung 361.
Zincke (Th.) und Brauns (F.), Einw. von Aminen auf Chinone 802.
Zorn (W.), Untersalpetrige Säure 148. — Basicität der untersalpetrigen Säure 354. — Darst. der untersalpetrigen Säure 465.
Zuk (K.), Flüssigkeitsvolum als Funktion der Temperatur 1.
Zuk (K.) und Nadezdin (A.), Absolute Siedetemperatur der Flüssigkeiten 740.
Zulkowsky (C.), Bestandteile des Corallins 679.
Zweifel (O.), Fäulnis des Blutes bei Sauerstoffentziehung 717.
Zweifel (P.), Wissenschaftliche Grundlage der Antisepsis und die Entstehung des septischen Giftes 601.

II. Sach-Register.

Absorption flüchtiger Körper unter Mitwirkung der Wärme (Schlösing) 369.
Abziehmasse für Hektographen 816.
Acetal, Giftigkeit (Brockhaus) 669.
Acetaldehyd, Einw. von Cyanammonium (Ljubavin) 38.
Acetamid, Einw. von Brom (Hofmann) 219. — Erhitzen mit Aethylalkohol (Baubigny) 760.
Acetanilid, Bildung und Zersetzung (Menschutkin) 683; (L. Meyer) 707.
Acetate, metallische, Zersetzung bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165.
Acetdiäthylamid (Wallach, O.) 761.
Acetessigester, Einw. von roter Salpetersäure (Pröpper) 475. — halogensubstituierte (Conrad) 759. — Propylderivate und Zersetzungsprodukte (Burton) 344. — zur Kenntnis derselben (Duisberg) 586. 627.
Acetessigsäure (Ceresole) 475. 757.
Acetmalonsäureester (Conrad und Guthzeit) 760.
Acetmethylanilid (Wallach, O) 761.
Aceton, Einw. von wasserfreiem Chloraluminium (Louise) 760. — Kondensation (Pinner) 356.
Acetonbromoform, Einw. fester ätzender Alkalien (Willgerodt) 49.
Acetonchloroform, Darst. (Wilgerodt) 49. — Nebenprodd. bei der Darst. (Willgerodt) 796. — Überführung in die Oxyisobuttersäure (Willgerodt) 796.
Acetonderivate, stickstoffhaltige (Meyer, V. und Jenny) 475.
Acetonkohlenstofftetrachlorid, Einw. fester ätzender Alkalien (Willgerodt) 49.
Acetonurie (Jaksch, v.) 598.
Acetparatoluidid (Wallach) 761.
Acetpiperidid (Wallach, O.) 761.
α-Acetthialdehyd (Eriksson) 627.
Acetylcyanessigäther, Darst. und Metallderivate (Haller und Held) 586.
Acetyldiphenylamin, Einw. von Phosphorpentachlorid (Claus und Wallach) 71; (Claus, A.) 361.
Acetylen (Thomsen) 332. — Einw. von Wasser und Quecksilberbromid (Kutscheroff) 113. — Halogenverbb. (Plimpton) 786. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Acetylentetracarbonsäurediäthylester (Guthzeit) 760.
Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester (Conrad und Bischoff) 760.
Achrooglykogen (Landwehr) 243.
Acidalbumine (Rollett) 724.
Acidimetrie gefärbter Flüssigkeiten (Pellet) 231.
Ackererde, Phosphorsäuregehalt (Ladureau) 244.
Ackererden, Phosphorsäuregehalt, des nördlichen Frankreichs (Ladureau) 529.
Aconitin, englisches und deutsches (Schneider) 251. — Vergiftung damit (Plugge) 250.
Aconitsäure im Safte des Sorgho (Parsons) 713. — Salze derselben (Guinochet) 392.
Adonis vernalis, wirksames Prinzip (Cervello) 500.
Äpfelsäure, Bestimm. im Wein (Kayser, R.) 13. — optisches Drehungsvermögen (Thomsen) 331.
Äsculetin, Konstitution (Tiemann und Will) 802.
Äthan, Berechnung aus der Verbrennung (Jüptner, v.) 822. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Äthenyltricarbonsäureester (Bischoff) 760.
Äther, aromatische, Entstehungsverhältnisse (v. Niederhäusern) 487. — langsame Verbrennung unter Lichtentwicklung (Perkin) 273. 673. 739. — zusammengesetzte, Einw. der Halogenwasserstoffe (Sapper) 203.
Äetherifikation, der Oxysäuren (Menschutkin) 203. — ergänzende Untersuchung (Menschutkin) 794. — mehrbasischer Säuren (Menschutkin) 51. 82.
Ätherische Extrakte, Darst. (Hager) 102.
Ätherische Öle, Prüfung (Hager) 317. — Oxydation an atmosphärischer Luft Bardsky) 803.
Ätherisches Öl von Archangelica officinalis (Naudin) 183. — der Früchte von Coriandrum sativum (Grosser) 121. — von Pinus Pumilio (Atterberg) 50. — von Satureja hortensis (Jahns) 396. — von Satureja montana (Haller) 182.

Ätherunterschwefligsäuren (Spring und Legros) 757.
Äthylacetamid, Bildung (Baubigny) 760.
Äthyläther, langsame Verbrennung unter Lichtentwicklung (Perkin) 273. 673. 739.
Äthylalkohol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 154. — Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 162.
Äthylallylen (Tilden) 659.
Äthyl-o-Amidotoluol (Benz) 662.
Äthylamin, Einw. von Methylacetat (Baubigny) 760.
Äthylanhydracetdiamidotoluol (Kronberg u. Tubbe) 300.
Äthylbenzol, Bildung (Rennie) 70.
Äthylchinonhydrodicarbonsäure (Hermann) 294.
Äthylcrotonsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 793.
Äthyldimethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155. — Ätherifikation (Menschutkin) 795.
Äthyldimethylessigsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157.
Äthyldisulfoxyd (Otto) 220.
Äthylen, Anwendung zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen (Cailletet) 436. — Verbr. mit Wasserstoff (Berthelot) 330. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Äthylenbromid, Reaktionen (Beilstein und Wiegand) 625.
Äthylenchlorbromid, Derivate (James) 786.
Äthylenchlorthiocyanat (James) 786.
Äthylendiamin, Darst. (Kraut; Rhoussopoulos und Meyer, F.) 475.
Äthylenglykol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156.
Äthlenthiocyansulfonsäure (James) 786.
Äthylidenamidobenzoësäure (Schiff) 9.
Äthylisobutylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155. — Ätherifikation (Menschutkin) 794.
Äthyljodid in Acetonlösungen, Einw. fester ätzender Alkalien (Willgerodt) 49. — Einw. auf Benzol bei Gegenwart von Jod (Preis und Rayman) 785.
Äthylmethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Äthylphenylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155. 795.
Äthylphenyldisulfoxyd (Otto) 220.
Äthylsulfatäther (Stempnewsky) 757.
Äthyltoluyldisulfoxyd (Otto) 220.
Äthylvinylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Affinitätsbestimm., chemische (Ostwald) 82.
Affinitätstheorie von Bergmann und Berthelot (Menschutkin) 746.
Agarythrin aus Agaricus ruber (Phipson) 803.
Akkumulator, experimentelle Untersuchung (Allard, Le Blanc, Joubert, Potier und Tresca) 289.
Akkumulatoren, chmische Vorgänge in dens. (Gladstone und Tribe) 226. — auf der Münchner Ausstellung für Elektrizität (Schulze, O.) 718.
Akonitsäure, Beziehung zur Schleimsäure (Klinkhardt) 167.
Akroleïn, Darst. durch Elektrolyse von Glycerin (Bartoli und Papasogli) 162.
Akroleïnharnstoff (Leeds) 485. — (Schiff) 633.
Akrylsäure, Darst. durch Elektrolyse von Glycerin (Bartoli und Papasogli) 162.
Aktinium (Phipson) 152.
Alaskit (König, A.) 516.
Alaune, Fällung durch Natriumcarbonat (Mills und Barr) 459. 706. — Ausdehnung (Spring) 516. — Volum ders. (Pettersson) 674.
Alaunstein, roher, von Tolfa, industrieller Wert (Guyot) 830.
Albit, schön krystallisierter (Musgrave) 818.
Albocarbonlicht (Pattinson) 538.
Albumin vom Hund (Salvioli) 402. — Ersatz behufs Fixierung von Farbstoffen (Hofmeier) 718. — Verh. des Eisenchlorides (Buchner) 502.
Aldehyd, Bildung (Beilstein und Wiegand) 169. — Bildung durch Einw. von Wasser auf Acetylen (Kutscheroff) 113. — Einw. von Cyanammonium (Ljubavin) 38. — Nachweis durch ammoniakalische Silberlösung (Tollens; Salkowski) 727. — neue Verbb. mit dem Phosphoniumjodid (de Girard) 168. — Giftigkeit (Brockhaus) 669.
Aldehyde, Einw. von Salpetersäure (Ljubavin) 39. — Einw. der Zinkalkyle (Wagner, G.) 51. — gechlorte, Einw. von Zinkäthyl und Zinkmethyl (Garzarolli-Thurnlackh) 7. 587. — Synthese (Burcker) 677.
Aldehydin, Einw. des Äthylenchlorhydrins (Würtz) 588.
Alizarin, Darst. (Domeier und Mayell) 32.
Alizarinblau, lösliches 320; (Brunck und Graebe) 802.
Alizarinorange, Darstellungsweise (Simon) 391.
Alkalialbuminate (Rollett) 724.
Alkalien, Erkennung unter dem Mikroskop (Reinsch) 56. — Gewinn. aus natürlichen Thonerdesilicaten (Müller, H.) 608. — kohlensaure, Bestimm. (Lunge) 57.
Alkalimetrie gefärbter Flüssigkeiten (Pellet) 281.
Alkaloide, Bestimm. durch Kaliumquecksilberjodid (Prescott) 522. — der Macleya cordata (Eykmann) 500. — Extrahierung durch Amylalkohol (Haitinger) 625. — Farbenreaktion (Arnold) 647. — Rotationsvermögen (Oudemans) 724.
Alkamine, gleichbedeutend mit Alkine (Ladenburg) 53.
Alkine, gleichbedeutend mit Alkamine (Ladenburg) 53. 476.
Alkohol, Bestimm. (Roesler u. Haas) 522. — Fabrikation (Porion und Mehay) 639.
Alkoholate, Zers. durch die Wärme (Destrem) 659.
Alkohole, Bestimm. der Isomerie (Menschut-

kin) 625. — Einflufs der Isomerie auf die Esterbildung (Menschutkin) 788. — Isomeriebestimm. mit Hilfe der Ätherifikationsdaten (Menschutkin) 154. — spezifische Wärme und Verdampfungswärme (Djakonoff) 743. — tertiäre, einfache Diagnose (Hell und Urech) 470.
Alkoholische Extrakte, Darst. (Hager) 102.
Alkoholische Flüssigkeiten, Durchgang durch poröse Körper (Gal) 769.
Alkoholsäuren, Ätherifizierung (Menschutkin) 788.
Alkylanthracene (Liebermann) 499.
Alkyldisulfoxyde, sogenannte, Synthese ders. (Otto) 220.
Alkylfluoride (Young, S.) 113.
Alkylhydroanthranole (Liebermann) 499.
Alkyljodide, Additionsprodd. mit Sulfocarbanilid (Will) 361. — Einw. auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Jod (Preis und Rayman) 785.
Alkyloxanthranole (Liebermann) 499.
Alkylsalpetrige Säure (Chancel) 295.
Allanit von aufsergewöhnlicher Zusammensetzung (Page) 817.
Allantoin in jungen Baumblättern (Schulze, C., und Barbieri) 380.
Allentetrachlorid, Bildung (Henry) 474.
Alloxantine, gemischte (Andreasch) 634.
Allylalkohol, Ätherifikationgesch. (Menschutkin) 154.
Allyldiäthylcarbinol, Ätherifikationsgeschw. (Menschutkin) 156.
Allyldimethylcarbinol, Äetherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156.
Allyldipropylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Mentschutkin) 156.
Allylen, Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Allylmalonsäure, Einw. von Brom (Hjelt) 356.
Allylsulfhydantoïn, (Andreasch) 220.
Aloë, Reaktionen (Lenz) 521.
Alpinin (Jahns) 178. 503.
Alsine media, Zusammens. (Sacc.) 529.
Aluminium, Einflufs auf Kupfer (Tommasi) 467. — reines, Eigenschaften (Mallet) 772. — mechanische Eigenschaften (Barlow) 777.
Aluminiumäthylat (Gladstone und Tribe) 52.
Aluminiumalkoholate (Gladstone und Tribe) 52. 169.
Aluminiumamylat (Gladstone und Tribe) 52.
Aluminium-α-Naphtylat (Gladstone und Tribe) 53.
Aluminium-β-Naphtylat (Gladstone und Tribe) 53.
Aluminiumoxyd, Abscheidung aus Lösungen bei Gegenwart von Brom (Reinitzer) 605.
Aluminiumparakresylat (Gladstone und Tribe) 53.
Aluminiumphenylat (Gladstone und Tribe) 52.
Aluminiumsulfat, für die Papierfabrikation (Fischer, A.) 591. — eisenfreies, Darst. (Fahlberg und Semper) 776.
Aluminiumthymolat (Gladstone und Tribe) 53.
Amarin, Konstitution (Japp und Robinson) 487. 677.
Ameisennest (Baumann) 517.
Ameisensäure, chemischer Wert (Menschutkin) 792. — Darst. aus Oxalsäure und Glycerin (Lorin) 164. — Darst. aus Glycerin (Löbisch und Looss) 166.
Ameisensäurehydrat, thermische und volumetrische Untersuchung (Pettersson) 82.
Ameisensaure Salze, Zersetzung bei Gegenwart von Wasser (Riban) 49.
Amethyst, Ursache der Färbung (Ross) 643.
Amid, vermeintliche Verbindung (Combes) 555.
Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe (Hofmann) 357. — Einw. von Brom in alkalischer Lösung (Hofmann) 219. 357. — Einw. des Chlors (Steiner) 660. — Umwandlung in Amine (Baubigny) 760.
Amidine, neue Klasse (Lellmann) 361.
Amidoäthylbenzol (Benz) 662.
Amidoamylbenzol (Cahn) 662.
Amidoanhydroverbindungen (Schack und Krische) 299.
Amidoanthrachinon, neues (Roemer) 802.
Amidoanthrachinonsulfosäuren (Claus) 715.
o-Amidobenzaldehyd (Gabriel) 797.
m-Amidobenzmetamidoparatoluidid (Schack und Krische) 299.
Amidobenzoësäure, Furfurolderivate ders. (Schiff) 9.
Amidobromchinolin (La Coste) 802.
Amidochinolin (Bedall und Fischer) 53.
Amidochlorhydroeugenol (Weselsky und Benedikt) 663.
Amidocuminsäure (Schiff) 9.
p-Amidoderivate (Köchlin und Witt) 267.
o-Amidodinitrophenol (Stünkel) 301.
Amidokomensäure (Reibstein) 120.
Amidokresyläther (Kayser, E.) 487.
Amidometatoluylsäuren (Jacobsen) 71.
p-Amidonitrophenyl (Morse; Güssefeld) 301.
o-Amidooxyphenylessigsäureanhydrid (Thate) 360.
p-Amidophenolbenzoat (Morse; Güssefeld) 300.
o-Amidophenylacetylen (Baeyer und Landsberg) 221.
o-Amidophenylpropiolsäure (Baeyer und Bloem) 710.
Amidopyren (Goldschmied) 40.
Amidopyromekonsäure (Reibstein) 120.
Amidosäuren, alkylensubstituierte (Schiff) 9. — Einw. des Chlorcyans (Franke) 797.
Amidosalicylsäure, Furfurolderivate (Schiff) 9.
p-Amidostyrol aus p-Nitrozimmtsäure, Bildung (Bender) 119.
Amidosulfurylchlorid (Behrend) 683.
Amidovaleriansäure (Lipp) 295.
α-Amidovaleriansäure, normale (Juslin) 166.
Amidoverbindungen, Einw. von Diazosulfosäure auf primäre aromatische (Griess) 707.
Aminbasen sekundärer Alkohole (Jahn) 475.

Amine, Aldehydodisulfite ders. (Schiff) 39. — Darst. aus Phenolen und Alkohole (Merz und Weith) 71. — aromatische, Gesetzmäfsigkeiten bei der Substitution (Langer) 361. 489.
Aminsäuren, Aldehydodisulfite ders. (Schiff) 39.
Ammenmilch, chemische Zusammensetzung (Krauch) 247.
Ammoniak, Apparat zur Verflüssigung (Reynolds) 353. — Bestimm. des aus Amiden abspaltbaren in Pflanzenextrakten (Schulze, E.) 234. — Fabrikation (Glover) 591; (Rickmann und Thompson) 640. — Gewinnung aus Teerwassern (Sebor) 831. — neue Verbindung mit Salpetersäure und Essigsäure (Troost) 283. — Verflüssigung (Reynolds) 482. — Verteilung in der Luft und in den meteorischen Wässern in grofser Höhe (Müntz und Aubin) 775. — Vorkommen in den Pflanzen (Pellet) 41. — zinkhaltiges (Stolba) 148.
Ammoniakalische Flüssigkeiten, Destillation (Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest) 688.
Ammoniakbindungsvermögen einiger Salze (Morgen) 25.
Ammoniakeisenpepton (Jaillet und Quillart) 574.
Ammoniaksoda, Herstellung 383.
Ammoniakwasser, Trennung vom Teer 736.
Ammoniumacetat, Einw. von p-Naphtol (Calm) 71.
Ammoniumarseniat (Filhol und Senderens) 613.
Ammoniumcarbamat, Dampfspannungen (Isambert; Engel und Moitessier) 82. 83.
Ammoniumcarbonat, staubförmiges, Absorption (Schlösing) 370.
Ammoniumcitrate, Untersuchung (Landrin) 293.
Ammoniumcyanid, Dampfspannung (Isambert) 324.
Ammoniumdisulfhydrat, Dampfspannung (Isambert) 324.
Ammoniumferrocyanid, Bildungswärme (Joannis) 277. 677.
Ammoniumnitrat, Einw. von Ammoniakgas (Raoult) 340.
Ammoniumselensulfostannat (Ditte) 750.
Ammoniumsulfhydrat, Dissociation (Engel und Moitessier) 84.
Ammoniumsulfocyanid, Bildungswärme (Joannis) 278. 677.
Ammoniumsulfostannat (Ditte) 750.
Ammoniumtribromid (Roozeboom) 68.
Ammonmagnesiumphosphatkrystalle in altem Harn (Schwanert) 229.
Amphibole, Zusammens. (Berwerth) 643.
Amylacetat, tertiäres, Zers. durch Wärme (Menschutkin) 758.
Amylalkohol, Giftigkeit (Brockhaus) 669.
Amylan (O'Sullivan) 53. 170.
Amylanhydrodiamidobenzol (Sennewald) 300.
Amylen, Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Amylfluorid (Young, S.) 113.
Amylphenol (Liebmann) 764. — Synthese (Liebmann) 220.
Amylsalpetrige Säure (Chancel) 296.
Anästhetikum (Edison) 448.
Analcim, künstliche Darst. (Schulten, de) 185.
Anemonincardolvergiftung (Dragendorff) 732.
Anemonolvergiftung (Dragendorff) 732.
Angelicaöl (Naudin) 183; (Beilstein und Wiegand) 726.
Anhydrobenzamidodinitrophenol (Stünkel) 301.
Anhydrobenzamidophenol (Stünkel) 301.
Anhydrobenzamidotoluylsäure (Hanemann und Stoddard) 300.
Anhydrobenzdiamidobenzoltrijodid (Pichler und Simon) 300.
Anhydrodiamidoparatoluylxylol (Fricke) 299.
Anhydrolupinin (Baumert) 395.
Anhydroorthohydroxybenzoyldiamidobenzol (Mensching) 300.
Anhydrosalicydiamidobenzol (Mensching) 300.
Anhydrosalicylglykosid (Michael) 802.
Anhydrotoluyldiamidobenzol (Hanemann) 299; (Stoddard) 300.
Anhydrotoluyldiamidotoluol (Plate) 299.
Anhydrotoluylketamin (Stoddard) 300.
Anhydroverbindungen aus p-Toluylsäure und Diamiden (Hübner) 299. — der Phenole (Morse; Güssefeld) 300.
α-Anilidoisobuttersäure, ihr Amid und Nitril (Tiemann) 797.
α-Anilidopropionsäure, Nitrile ders. und die diesen entsprechenden Amide und Säuren (Tiemann und Stephan) 797.
Anilin, abnormes Resultat bei der Analyse dess. (Schützenberger) 129. — Anwendung in der qualitativen Analyse (Laar) 820. — aus Bromanilinen, Bromtoluidinen etc., Synthese der Homologen dess. (Claus, A.) 361. — Butylierung (Studer) 220. — Einw. von Brom (Grimaux) 500. — Einw. von Eisessigsäure und Methylalkohol (Baubigny) 760. — Verb. mit Jodwismut (Kraut und Merling) 181.
o-Anisidin, Derivate (Herold) 679.
Anissäure, Ätherifikation (Menschutkin) 791.
Anissaurer Kalk, Verh. bei der trocknen Destillation (Goldschmidt und Herzig) 360.
Anlagerung von Brom an Acetessigester (Lippmann) 759.
Anomalie, chemische (Schützenberger) 129.
Anstrich, satinierfähiger für Pappen und Papier (Bauer) 736. — für Holz und Stein 816.
Anstrichmasse (Dehnicke) 32; (B. G. und F. L. Benedikt.) 736.
Anthracen, Gewinn. aus Steinkohlentheer (Warren) 367. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Anthrachinon, Reduktion (Liebermann) 499.
Anthrachinonsulfosäure, Reduktion (Liebermann) 499.
Anthracylamin (Römer) 179.

Anthramin (Liebermann und Bollert) 179. 391. — Reduktion (Liebermann) 499.
Anthrol, Bildung der Alkyläther (Lieber- und Hagen) 713. — Reduktion (Liebermann) 499.
Anthroläther, Derivate (Liebermann und Hagen) 802.
Antimon, Bestimm. neben Zinn (Weller) 604. — Trennung von Zinn (Weller) 604. — Verh. vor dem Lötrohr (Ross) 54.
Antimonjodid, Siedepunkt (Cooke) 68.
Antisepsis (Boillat) 477. — wissenschaftliche Grundlage (Zweifel) 601.
Antiseptica, Eigenschaft ders. (Le Bon) 593. — zwei neue (Le Bon) 569.
Apatit, künstliche Darst. (Ditte) 516.
Apoatropin (Resci) 500.
Apparat zum Auffangen und Messen der Gase (Schmitt) 100. — zur Bestimm. der Essigsäure im Wein und Bier (Wolff, C. H.) 105. — zur Destillation des Quecksilbers im Vakuum (Wright) 103. — zur Extraktion ätherischer und weingeistiger Extrakte nach Thorn (Hager) 102. — zur fraktionierten Destillation (Brown) 101. — zur Gasanalyse (Elliot) 100. — zur Synthese von Harnstoff aus Benzol, Ammoniak und Luft (Herroun) 99. — zum Wägen von Filtern (Gilbert) 103.
Apparate zum Registrieren der Entwicklung oder Absorption von Gasen (Regnard) 689.
Arbutin (Schiff) 119.
Arfvedsonit (Berwerth) 643.
Argentine (Puscher) 540.
Arsen, Beseitigung aus Fabrikabwässern (Möller, K., und Th.) 607. — Bestimm. kleiner Mengen im Schwefel (Schäppi) 232. — Bestimm. im Kupfer (Pattinson) 410; (Sexton) 604. — Nachweis auf mikroskopischem Wege (Hager) 690. — Schwefelverbb. (Preis) 747. — Verhalten vor dem Lötrohr (Ross) 54.
Arsenchlorid, Absorption von Chlor (Sloane) 148.
Arsendijodid (Bamberger und Philipp) 68.
Arseniate, neutral reagierende (Filhol und Senderens) 613.
Arsenmolybdate (Gibbs) 344.
Arsenobenzol (Michaelis und Schulte) 708.
Arsenonaphtalin (Michaelis und Schulte) 708.
Arsenpentajodid (Sloane) 776.
Arsenwirkungen, chemische Theorie ders. (Binz und Schulz) 72; (Dogiel) 405; (Schulz, H.) 643.
Asche, Bestimm. (F. M.) 432. — vulkanische, des Ätna vom 23. Januar 1882. (Ricciardi) 407. — des Vesuvs vom 25. Februar 1882. (Ricciardi) 516.
Asparagin in jungen Baumblättern (Schulze, E., und Barbieri) 380.
Asparaginsäureanhydrid, Einw. von Harnstoff (Grimaux) 41.
Aster Amellus, Aschenanalyse (Councler) 381.
Atmosphäre, Veränderung des Sauerstoffgehaltes (Morley) 145.
Atmosphärische Luft, Schwankungen im Sauerstoffgehalt (Vogler) 556.
Atomgewichte (Butleroff) 740. — der chemischen Elemente (Clarke) 200. — Beziehungen zum Isomorphismus und der Giftigkeit verschiedener Metallsalze (Blake) 403.
Atomlagerung, Einflufs auf die physikalischen Eigenschaften der Verbb. (Carnelley) 326.
Atropin (Ladenburg) 179. — Verfahren zur Extraktion (Gerrard) 180.
Auronatrium chloratum, Darst. aus legiertem Gold (Solthien) 507.
Austern, Bestandteile (Stutzer; Fassbender und Klinkenberg) 538.
Azimidoverbindungen, Konstitution (Griess) 707.
Azoanthrolfarbstoffe (Liebermann) 391.
Azobenzol, Krystallform (Alexejeff) 761. — Sulfosäuren dess. (Janovsky) 662.
Azobenzolalphathymolsulfosäure (Stebbins) 70.
Azobenzolparasulfosäure, Nitroderivate (Janovsky) 662.
Azobenzolresorcin (Wallach) 221.
Azocuminsäure (Alexejeff und Kisel) 797.
Azodisulfobenzolsäuren (Limpricht) 486.
Azofarbstoffe, zur Geschichte ders. (Wallach) 221.
p-Azotoluolalphathymolsulfosäure (Stebbins) 70.
Azotoluolresorcin (Wallach) 221.
Azoverbindungen, komplizierte, Nomenklatur (Heumann) 357.
Azoxybenzol (Molcanowsky) 761. — Darst. (Klinger) 357. — Umwandlung in Oxyazobenzol (Wallach und Kiepenheuer) 70.
Azoxylolalphathymolsulfosäure (Stebbins) 70.
Azoxylresorcin (Wallach) 221.
Azyline (Lippmann und Fleissner) 679. 680. 707.

Backpulver, Fabrikation (Horsford) 591.
Bakterien, diastatisches Ferment ders. (Wortmann) 593.
Bakunaphta (Mendelejeff) 35. 786.
Barium, Trennung von Strontium und Calcium durch Kaliumchromat (Meschezerski) 605.
Bariumferrocyanid, Bildungswärme (Joannis) 278.
Bariumsulfat, Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure (Varenne und Pauleau) 68.
Bariumsulfostannat (Ditte) 750.
Baryt, Darst. (Maumené) 468.
Basen, aromatische, Kondensationsprodd. (Fischer, O.) 361. — organische, Einw. von Brom (Grimaux) 500. — organische, im käuflichen Amylalkohol (Haitinger) 625. — organische, Jodwismutverbb. ders. (Kraut) 181. — tertiäre aromatische, Kondensationsprodd. (Fischer, O.) 71.

Bastfaser, zur Chemie ders. (Cross und Bevan) 172. 298.
Bastose (Cross und Bevan) 178.
Batterie, photoelektrische, für Vorlesungszwecke (Borgmann) 737.
Baumwollgewebe zu verzinnen 639.
Bauxit, Alter und Ursprung (Dieulafait) 12. — Verwendung (Iwan) 575. — Wichtigkeit für industrielle Zwecke (Iwan) 406.
Beleuchtungsmittel, die gebräuchlichsten (Rüdorff) 269.
Bengalische Flammen, freiwillige Entzündung (Cloüet) 74.
Benzaldehyd, Einw. von Aceton (Claisen) 71. — Einw. von Acetylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub (Paul) 797. — Darst. (Jacobsen) 591.
Benzaldehyddiamidobenzoësäuredisulfit (Schiff) 39.
Benzaldidglykokolldisulfit (Schiff) 40.
Benzamid, Einw. auf Äthylalkohol (Baubigny) 760.
Benzamidodinitrophenol (Stünkel) 301.
o-Benzamidophenol (Stünkel) 301.
Benzenylamidophenol (Stünkel) 301.
Benzenyldiphenylamidin (Döbner) 220.
Benzhydrylpropionsäure, Bildung (Burcker) 222.
Benzoanilin (Döbner) 171.
Benzoësäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 793. — Darst. (Jacobsen) 591. — offizinelle (Schneider, C.) 569. — offizinelle, Verhalten zu Kaliumpermanganat (Schaer) 507. — Verhalten des Kaliumpermanganates (Leuken, jun.) 647.
Benzoësäureäther, Darst. (Jacobsen) 591.
Benzoësorten des Handels, Verhalten gegen Kaliumpermanganat (Schacht) 252.
Benzohydrochinon, Verbb. mit Aminen (Hebebrand) 764.
Benzol, abnormes Resultat bei der Analyse dess. (Schützenberger) 129. — Einw. von Chlorkohlensäureäthyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Rennie) 172. — Einw. von Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate (Dumreicher, v.) 761. — Einw. von Dichloräther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Waas) 486. — Einw. von Isobutylchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium (Gossin) 662. — Einw. von Natrium (Schützenberger) 172. — Formel (Ladenburg; Meyer, R.) 761; (Wroblewsky) 357; (Warder) 662. — Konstitution (Thomsen) 332; (Claus) 662; (Roser) 802. — krystallinische Molekularverbb. mit Antimontrichlorid (Smith und Davis) 802. — Methylierung (Jacobsen) 69. — Oxydation durch Blut (Schmiedeberg) 598. — Prismenformel (Dutt) 332. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Benzollösungen neutraler Substanzen, Erstarrung ders. (Raoult) 561.
Benzophenol (Döbner) 171. — Abkömmlinge (Döbner) 171. — Homologe (Söllscher) 710.
Benzoresorcin (Döbner) 171.
Benzotrichlorid, Einw. von Kupfer (Hanhart) 357. — Verbb. mit aromatischen Basen (Döbner) 220.
Benzoylalkohol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 154.
Benzoylbenzoësäure (Döbner) 171.
Benzoylbromid (Claisen) 71.
Benzoyldiphenylamin, Einw. von Phosphorpentachlorid (Claus; Wallach) 71. 361. — Einw. von Phosphorpentachlorid (Claus und Schaare) 489.
Benzoylverbindungen zur Kenntnis ders. (Döbner) 171.
Benzparamidophenol (Morse; Güssefeld) 300.
Benzylalkohol, Darst. und Eigenschaften (Meyer, R.) 71. — Bildung (Meunier) 797. — Oxydation durch Blut (Schmiedeberg) 598.
Benzylchlorid in Acetonlösungen, Einw. fester ätzender Alkalien (Willgerodt) 49. — Einw. auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium (Friedel) 662. — Einw. von Kaliumcarbonat (Meunier) 796.
Benzylchlormalonsäureester (Bischoff und Emmert) 475.
Benzylenamidobenzoësäure (Schiff) 9.
Benzylidenaceton (Claisen und Claparède) 71.
Benzylidenacetophenon (Claisen und Claparède) 71.
Benzyliden-o-Toluidin (Etard) 798.
Benzyl-m-Kresyläther (Orth) 487.
Benzylphenol, Derivate (Rennie) 172. 298. 486. — Eigenschaften und Derivate (Rennie) 70. — Synthese (Liebmann) 220.
Benzylphenolsulfonsäure (Rennie) 70.
Benzylphenylamidodiphenylmethan (Meldola) 301.
Benzylverbindungen, substituierte (Jackson und Lowery) 221. 222; (Jackson und White) 715.
Bergwerksproduktion Bayerns i. J. 1879 und 1880. 269. 316; i. J. 1880. 95; i. J. 1881. 765. — Deutschlands i. J. 1881. 398. — Grofsbritanniens i. J. 1880. 493. — Österreichs i. J. 1880. 492; i. J. 1881. 662.
Bernsteinsäure, Ätherifizierung (Menschutkin) 51. — aus Schleimsäure (Klinkhardt) 167. — Bestimm. im Wein (Kayser, R.) 18. — Darst. aus Weinsäure durch Gärung (König) 203. — in einem Rindenüberzuge von Morus alba (Goldschmiedt) 380. — primäre, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157.
Bernsteinsäureäthylester, Einw. von Alkalimetallen (Hermann) 293.
Bernsteinsäureanhydride, monosubstituierte, Zers. (Anschütz und Bennert) 356.
Beryllium, elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233.
Beryllerde, Erkennung unter dem Mikroskop (Reinsch) 56.
Beschützung der Gruppe, welche zwei Kohlenstoffatome enthält (Remsen und Noyes) 660.
Bessemerstahl, Produktion 462.

Bestimmung, mafsanalytische, der Phosphorsäure (Pemberton) 604.
Betaïn des Pyridins (Gerichten, v.) 476.
Bienenwachs, Zusammens. (Zatzek) 626.
Bier, Bestimm. der Essigsäure (Wolff, C. H.) 105.
Biergärung (Chodounsky) 830.
Bismuthum subnitricum, Prüfung (Lenz) 646.
Bittermandelölgrün (Fischer, O.) 71.
Blei, Abscheidung (Röfsler) 543. — elektrolytische Fällung nach Keith's Verfahren (Hampe) 519. — gediegenes, im Thone (Bischof) 186. — kupfer- und antimonhaltiges, Verhalten zu Schwefelsäure (Glover) 286. — Nachweis bei Vergiftungen (Lehmann, V.) 253. — spezifisches Gewicht im festen und flüssigen Zustande (Roberts und Wrightson) 149. — Verhalten vor dem Lötrohr (Ross) 54. — Verteilung und Ausscheidung im Organismus (Lehmann) 602. — volumetrische Bestimm. (Casamajor) 520. — volumetrische Bestimm. mit Kaliumpermanganat (Jüptner, v.) 58.
Bleiacetat, Zers. bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165.
Bleichen von Baumwolle (Engeler) 448.
Bleichlorid, Zers. durch Alkalien (Ditte) 355. — Zers. durch Kohlensäure (Schulz, H.) 567.
Bleichromat, Verhalten bei Verbrennungen und zu Sauerstoff (Ritthausen) 231.
Bleichverfahren, neues (Dobbie und Hutcheson) 571.
Bleinitratlösungen, wässerige, Einw. von metallischem Blei (Lorenz, v.) 154.
Bleioxyd, Einw. von Kali (Ditte) 459.
Bleiproduktion Deutschlands i. J. 1880 (Landberg) 190.
Bleisalze, Zers. durch Alkalien (Ditte) 355.
Bleisulfocyanid, Bildungswärme (Joannis) 279. 677.
Bleisuperoxyd, Einw. auf Halogenmetalle bei Gegenwart von Essigsäure (Müller, C. L., und Kircher) 354. — Darst. (Fehrmann) 706.
Bleiweifs, Fabrikat (Lewis) 607.
Blut, Fäulnis bei Sauerstoffentziehung (Zweifel) 717. — physikalische Chemie (Hüfner) 244. — Verh. gegen Ozon (Binz) 810.
Blutdünger, Fabrikation (Marguerite-Delacharlonny) 809.
Blutserum vom Hunde (Salvioli) 402. — Basensäureverhältnis (Maly) 555.
Bodenabsorption, Bestimm. durch Digestion oder Filtration (Müller, A.) 530.
Borneol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 154. 155. — Ätherifikation (Menschutkin) 794. — Kohlensäureäther dess. (Haller) 177.
Boroduodeciwolframate (Klein) 84.
Borowolframate, neue Reihe (Klein) 287.
Borowolframsäure, Konstitution (Klein) 34.
Borsäure (Dieulafait) 407. — Anwendung beim Lötrohrprobieren (Ross) 408. — Erkennung unter dem Mikroskop (Reinsch) 56. — Existenz in beträchtlichen Mengen in den Salzseen (Dieulafait) 407. — Vorkommen im toten Meer (Dieulafait) 518.
Branntwein, Bestimm. des Fuselöls (Krauch) 60.
Brasileïn, neue Verbb. (Hummel und Perkin) 723.
Brauerpech, geruchloses (Streng) 688.
Brechungsindices der Flüssigkeiten (Pilcikoff) 737.
Brechungsvermögen, spezifisches (Bedson und Williams) 65. — Beziehung zur Verbrennungswärme (Thomsen) 202.
Brennstoffe, Ausnutzung in Dampfkesselfeuerungen (Fischer, F.) 74. 98. — Ausnutzung in Lokomotiven (Fischer, F.) 74.
Brenzcatechin, Einw. von schmelzendem Natron (Barth und Schreder) 664. — Darst. aus Harn (Tappeiner) 408.
Brenztraubensäure (Baumann und Preusse) 531.
Brenzweinsäure, Ätherifizierung (Menschutkin) 51.
Brom, Dampfdichte (Jahn) 445. 465. — direkte Bestimm. neben Jod (Vortmann) 603. — indirekte Methode zur Bestimm. durch Elektrolyse (Kinnicutt) 645.
p-Bromalphatoluylsäure (Jackson u. Lowery) 221.
Bromamidohydrozimmtsäure (Gabriel) 801.
Bromanilsäure (Hermann) 293.
Bromapophyllensäure (Gerichten, v.) 10.
Bromapophyllin (Gerichten, v.) 10.
p-Brombenzylamin (Jackson u. Lowery) 221.
p-Brombenzylcyanid (Jackson und Lowery) 221.
p-Brombenzylverbindungen (Jackson und Lowery) 221.
Bromchinolinsulfonsäuren (La Coste) 802.
Bromchloral (Jacobsen und Neumeister) 356.
Bromcotarnindibromid (Gerichten, v.) 10.
α-Bromcrotonsäure (Erlenmeyer und Müller, C. L.) 202.
Bromdichloressigsäure (Neumeister) 356.
Bromhydrozimmtsäure (Gabriel) 801.
Brommetatoluylsäuren (Jacobsen) 71.
Brom-β-Naphtol (Armstrong und Graham) 119.
Bromochloroform (Jacobsen und Neumeister) 356.
Bromoformacetongemisch, Einw. fester ätzender Alkalien (Willgerodt) 49.
Bromopurpureochromsalze (Jörgensen) 152.
Bromozinnsäure (Preis und Rayman) 774.
Bromphenylcystin (Baumann und Preusse) 531.
Bromphenylmecaptursäure (Baumann und Preusse) 530.
Bromsilber, Reduktion durch das Licht (Tommasi) 643.
Bromsilbergelatine, Bereitung (Obernetter) 687.
Bromtarconin (Gerichten, von) 10.
Bromtoluylendiamin, Derivate (Ruhemann) 72.
Bromwasserstoffsäure, wässerige, spezifisches Gewicht (Biel) 147.

Bromzimmtsäure (Gabriel) 801.
Bromzimmtsäuren, isomere, Verh. gegen konzentrierte Schwefelsäure (Leuckart) 221.
Bronzen, alte, Zusammens. (Flight; Reyer) 844.
Buchdruckfarben, schwarze, Darst. (Günther) 591.
Büretten, Anfertigung und Korrektion (Ostwald) 698.
Butter, Analyse (Bastelaer) 731. — Prüfung (Munier) 730. — Untersuchung (Casamajor) 252.
Buttersäure, chemischer Wert (Menschutkin) 792. — normale, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156. — normale, Bildung aus Butyllacton (Saytzeff) 113. — normale, Darst. aus Glycerin (Löbisch u. Looss) 166.
Butylaldehydammoniak, normaler (Lipp) 295.
Butylalkohol, normaler, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 154.
Butylbromür, tertiäres, (Roozeboom) 49.
Butylchloral, Einw. von Zinkäthyl (Garzarolli-Thurnlackh) 208, 587.
Butylchloralhydrat, Verh. im Organismus (Mering, v.) 601.
Butylglykol, Vorkommen im Wein (Henninger) 562.
Butyllacton, Überführung in normale Buttersäure (Saytzeff) 113.
Butylsalpetrige Säure (Chancel) 296.
α-Butyrylkreatinin (Duvillier) 633.

Cäsium, Darst. (Setterberg) 149.
Cäsiumverbindungen, Darst. (Setterberg) 149.
Caffeïn (Fischer, E.) 179; (Maly, Hinteregger und Andreasch) 393.
Calcinierofen (Newall) 608.
Calcit, künstliche Darst. (Miron u. Bruneau) 643.
Calcium, glycerinborsaures als Antisepticum (Le Bon) 569.
Calciumaluminat, Löslichkeit in Wasser (Landrin) 537.
Calciumbutyrat, Krystallwassergehalt und Löslichkeitskurve (Hecht) 584.
Calciumcarbonat, Verh. in der Wärme (Schützenberger) 150.
Calciumchlorid (Weber, A.) 776. — Zers. durch Kohlensäure (Schulz, H.) 567. — Verbb. mit Alkoholen, Aminen und Phenolen (Benz; Friedländer; Calm) 71.
Calciumhypochlorit, krystallisiertes (Kingzett) 706.
Calciumhypojodit (Lunge und Schoch) 757.
Calciumsulfat, Bestimm. in der Knochenkohle (Schaare) 826.
Calciumsulfid, Zers. durch Chlorcalcium (Lunge und Billitz) 261.
Calciumsulfit, Darst. (Powell) 639.
Calciumsulfostannat (Ditte) 750.
Campher, Chlorierung (Cazeneuve) 302. — Einw. von Jod (Rayman) 801. — molekulare Verb. mit dem Aldehyd (Cazeneuve) 177.
Campherderivate, bromhaltige (Swarts) 710.
Camphersäure, Ätherifizierung (Menschutkin) 51.
Camphersaures Äthylamin (Kamensky) 761.
Campholmethan (Haller) 362.
Candlenuts, Eiweifskörper ders. (Ritthausen) 121
Cantharidinvergiftung (Dragendorff) 732.
Caprolacton (Hjelt) 356.
Capronsäure aus Harzöl (Kelbe und Warth) 331. — chemischer Wert (Menschutkin) 792. — normale, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156.
Caprylsäure, chemischer Wert (Menschutkin) 792. — normale, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156.
Carbazotin 47.
Carbolöl, Wirksamkeit 367.
Carbolsäure, Rotwerden (Sicha) 486.
Carbolwasser, Wirksamkeit 367.
Carbonate, alkalische, Bestimm. (Lunge) 57.
Carbosiliciumverbindungen (Colson) 450.
Carbostyril (Friedländer und Ostermaier) 361; (Friedländer und Weinberg) 724. — Konstitution (Friedländer und Weinberg) 802.
Carvacrol, Vorkommen im ätherischen Öl von Satureja hortensis (Jahns) 396.
Caseïn, Veränderungen (Meissl) 502. — aus erhitzter Milch, Verdaulichkeit (Hoffmann) 811.
Cellulosepapier, Bereitung (Lanfrey und Renard) 607.
Celluloseverdauung (Tappeiner) 403.
Cementfabrikate (Puscher) 573.
Cer, empfindliche Probe (Hartley) 151.
Cerebrin (Parcus) 245.
Cerebrose, (Thudichum) 246.
Ceriphosphat (Hartley) 151.
Ceritmetalle (Brauner) 616. — Chemie ders. (Brauner) 229. — Stellung im periodischen System (Brauner) 150.
Cerophosphat (Hartley) 151.
Cerotinsäure aus Bienenwachs (Zatzek) 626.
Cersalze, reine, Darst. (Hartley) 151.
Cerverbindung, lösliche, für medizinische Zwecke (Mackay) 607.
Cerverbindungen, zur Geschichte ders. (Hartley) 151. 452.
Ceten, Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Chalcedon (Safranek) 817.
Chinasäure, Ätherifizierung (Menschutkin) 791.
Chinolin, vollständige Chlorierung (Smith und Davis) 803.
Chinolinderivate (Rhoussopoulos) 802.
Chinon, Einw. von Aminen (Zincke und Brauns) 802.
Chlor, Absorption durch Chlornatriumlösungen (Kumpf) 354. — als Pflanzen-

nahrung (Farsky) 809. — Apparat zur Darst. (Weldon) 569. — Bestimm. neben Brom und Jod (Vortmann) 519. — Darst. (Townsend) 720. — Dissociation (Smith und Lowe) 280. 444. — direkte Bestimm. neben Jod (Vortmann) 603. — indirekte Methode zur Bestimm. durch Elektrolyse (Kinnicutt) 645.
Chloräthenyltricarbonsäureester (Bischoff) 760.
Chloral, Einw. von Zinkäthyl (Garzarolli-Thurnlackh) 7. — Einw. von Zinkmethyl (Rizza) 169. 795.
Chloraldehyd, Darst., Eigenschaft (Natterer) 628.
Chloralhydrat, Verh. im Organismus (Mering, v.) 601.
α-Chlorallylalkohol, Bildung, Derivate (Henry) 786.
Chlorallylchlorid, Addition von unterchloriger Säure (Henry) 474.
β-Clorallylchlorid (Romburgh, van) 35.
Chloraluminiumreaktion, zur Kenntnis ders. (Dumreicher, v.) 220.
Chloranil aus Opiansäure (Prinz) 116.
Chlorate, Bildung (Lidoff und Tichomiroff) 747.
Chlorbromanilsäure (Levy und Schultz, G.) 172.
Chlorbromchinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Chlorbromjodakrylsäure (Mabery und Lloyd) 626.
Chlorcalciumammoniak, Einw. von β-Naphtol (Benz) 71.
Chlorcalciumanilin, Einw. von β-Naphtol (Friedländer) 71. — Einw. von Resorcin und Amylalkohol (Calm) 71.
Chlorcalcium-p-Toluidin, Einw. von β-Naphtol (Friedländer) 71.
Chlorcampher, neuer (Cazeneuve) 498.
Chlorchinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Chlordibromessigsäure (Neumeister) 356.
Chlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Chloride, Einw. von Brom (Berthelot) 550. — Zerlegung durch Kohlensäure (Schulz, H.) 567.
Chlorkalk, Darst. (Solvay) 688. — Nachweis im Wasser (Nesbit) 603.
Chlorkohlensäureäthyläther, Einw. auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Rennie) 70.
Chlormalonsäure und Derivate (Conrad und Guthzeit) 356.
Chlornaphtol aus β-Naphtolsulfonsäure (Claus und Dehne) 363.
Chlorbenzol, Einw. von Kaliumcarbonat (Meunier) 796.
Chlorobromoform (Jacobsen und Neumeister) 356.
Chloroform, Prüfung (Clork und Dott; Redwood) 463. — Übergang in den Harn (Fubini) 530. — Umwandlung in Kohlenstoffoxychlorid (Regnault und Roux) 345. — Nachweis in tierischen Flüssigkeiten und Organen (Lustgarten) 727.
Chloroformacetongemisch, Einw. fester, ätzender Alkalien (Willgerodt) 49.
Chlorophyll, spektroskopische Untersuchung (Russell und Lapraik) 564.
Chloropiansäure, (Prinz) 116.
β-Chlorpropylidenchlorid (van Romburgh) 330.
Chlorsäure, Bestimm. (Becker) 57.
Chlorsilbergelatineplatten für Diapositive (Wilde) 350.
Chlorsuccinyl, Reduktion (Saytzeff) 36.
Chlorsulfosäure, Verh. zu einigen Metalloiden und zu Zinn (Heumann und Köchlin) 353.
Chlorthiocinnamin (Hennry) 786.
Chlortribrompropionsäure (Mabery u. Weber, H. C.) 659.
Chlorwasserstoffsäure, Fabrikation (Solvay) 688.
Chlorzimmtsäuren (Jutz) 361.
Chlorzinkanilin, Einw. von β-Dinaphtol (Walder) 71.
Chlorzink-p-Toluidin, Einw. von Phenol (Buch) 71.
Chemische Konstitution, Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften (Brühl) 49.
Chicha (Marcano) 641.
China Huanaco, Extrakt (Pohl) 507.
Chinaalkaloide (Hesse, O.) 395.
Chinamin, Rotationsvermögen (Oudemans) 724.
Chinarinde, Alkaloid neues (Howard und Hodgkin) 121. 258. — Bestimm. der Alkaloide (De Vrij) 522.
Chinarinden, Ermittelung des Alkaloidgehaltes (Kissel) 60. — Gehaltsbestimm. (Biel) 583.
Chinidin, Rotationsvermögen (Oudemans) 724.
Chinin, neue Derivate (Renmie) 121. — Rotationsvermögen (Oudemans) 724. — salzsaures, eigentümliches Verh. (Vulpius) 500. — Synthese (Mauméné) 395. — Verb. mit Chinidin (Wood und Barret) 180.
Chinizarin, Reduktion (Liebermann) 499.
Chinolin, Additionsprodukte mit Halogenalkylen (La Coste) 357; (Claus) 395. — Additionsprodukte, Verh. ders. mit Halogenalkylen gegen Silberoxyd (La Coste) 219. — aus Cinchonin (de Koninck, O.) 297. — aus Steinkohlenteer, identisch mit dem Cinchonin (Hoogewerff und van Dorp) 724. — eine demselben homologe Base (Doebner und v. Miller, W.) 919. — Einw. von Äthylenchlorhydrin (Würtz) 588. — Einw. von Monochlorhydrin, Dichlorhydrin, Epichlorhydrin, Chloressigäther, Tribromhydrin und Allyljodid (Pictet) 630. — Einw. von Brom (Grimaux) 721. — Halogenderivate dess. (La Coste) 357. — Oxydation durch Kaliumpermanganat (Hoogewerff und van Dorp) 724. — weinsaures und salicylsaures (Friese) 219. — zur Kenntnis (Bedall und Fischer) 53.
Chinolinbasen, (Würtz) 297.
Chinolinbenzcarbonsäure (Bedall und Fischer) 53.
Chinolinderivate (Skraup) 357.
Chinolinreihe, Bildung der Basen ders. bei

der Destillation des Cinchonins mit Kali (de Koninck, O.) 169. — synthetische Versuche in ders. (Skraup) 631.
Chinon, Einw. von Cyanwasserstoff und Fluorwasserstoffsäure (Levy und Schultz, G.) 172. — Chlor- und Bromderivate (Levy und Schulz, G.) 172.
Chinone, gechlorte, Einw. von Ammoniak und Aminbasen (v. Knapp und Schulz, G.) 172. — Einw. von Säurechloriden und Bromiden (Schultz, H.) 357. — Einw. von Aminen (Zincke) 361. — Konstitution (Japp und Streatfield) 392. — Verbb. mit Nitranilinen (Hebebrand) 764.
Chinonhydrodicarbonsäuremonoäthylester (Hermann) 294.
Chiolith, Zusammens. (Brandl) 406.
Chitenidin (Forst und Böhringer) 724.
Cholansäure (Kutscheroff) 179.
Cholesterine, zur Kenntnis ders. (Schulze, E., und Barbieri) 397; (Schulze, E.) 823.
Cholestrophan, Reduktionsprodukt (Andreasch) 635.
Choloidansäure, chemische Natur und Formel (Cleve) 595.
Cholsäure, Oxydation ders. (Kutscheroff) 179.
Chrom, elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233. — Bestimm. (Treadwell) 646.
Chromacetat, Verh. b. Kochen (Reinitzer) 605.
Chromammoniakverbindungen (Jörgensen) 152. 452. 617.
Chromate (Prud'homme und Binder) 283. — alkalische, Einw. der Wasserstoffsäuren (Varenne) 5. — Alkalität (Richter) 617.
Chrombromidhydrat (Varenne) 5.
Chrombromür, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 344.
Chromchlorür, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 344.
Chromhydrochlorür, Darst. u. Eigenschaften (Moissan) 344.
Chromisalze, Reduktion (Zimmermann) 617.
Chromjodür, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 344.
Chromoacetat, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 345.
Chromocarbonat, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 345.
Chromooxalat, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 345.
Chromophosphat, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 345.
Chromosulfat, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 341. 345.
Chromoxyd, Beständigkeit, in Beziehung zu den Atomgewichten (Zimmermann) 617. — Einw. auf Schwefelsäure (Cross und Higgin) 152.
Chromoxydulsalze, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 344.
Chromphosphat, Abscheidung und Anwendung in der Analyse und in der Industrie (Carnot) 451.
Chromquecksilberverbindungen (Clarke und Stearn) 152.
Chromsäure, (Prud'homme und Binder) 283. — als Absorptionsmittel für Stickoxyd (Böhmer) 409.
Chrysarabin (Liebermann) 499.
Chrysoidinsulfosäure, Derivate (Ruhemann) 72.
Cigarrenrauch, Gehalt an Nikotin (Kissling) 558.
Cinchamidin (Hesse, O.) 715.
Cinchomeronsäure aus β-Collidin (Oechsner) 179. — Schmelzpunkt (Skraup) 631.
Cinchonidin, aus Brucin (de Koninck, O.) 630. — Destillation mit Kali (de Koninck, O.) 169. — Einw. von Brom (Grimaux) 500. — Rotationsvermögen (Oudemans) 724.
Cinchonsäure (Weidel und Brix) 715.
Cinchotin, (Forst und Böhringer) 395.
Cinnamylameisensäure, neue Bildungsweise (Claisen und Claparède) 119.
Citraconsäure (Strecker) 659.
Citraconsäure, Ätherifizierung (Menschutkin) 51. — zur Kenntnis ders. (Anschütz) 203.
Citraconsäureäther (Perkin) 51. — Molekularrefraktion (Brühl) 225.
Citraconsäureäthyläther (Perkin) 37. 168.
Citronensäure, Beziehung zur Schleimsäure (Klinkhardt) 167. — Bestimm. im Wein (Nessler und Barth) 252.
Citronensäurelösung, Anwendung in der Phosphatanalyse (Grupe, v. Ollech und Tollens) 410.
Codeïn (v. Gerichten und Schrötter) 724. — Reaktion (Arnold) 647. — zur Kenntnis dess. (v. Gerichten) 10. 11.
Cölestingang in Frankreich (Lachat) 496.
Collidin aus Brucin (de Koninck, O.) 630.
β-Collidin, Oxydationsprod. (Oechsner) 179.
Colloide, Synthese von stickstoffhaltigen (Grimaux) 40.
Columbit (Dunnington) 643.
Conchinamin, Rotationsvermögen (Oudemans) 724.
Coniin, zur Kenntnis dess. (Schotten) 802.
Conydrin (Hofmann) 803.
Corallin, Bestandteile (Zulkowsky) 679.
Coriandrum sativum, ätherisches Oel dess. (Grosser) 121.
Cotarnin (v. Gerichten) 500. — zur Kenntnis dess. (v. Gerichten) 10. 11.
Crotaconsäure (Wasowisz) 787.
Crotonsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — Bromadditionsprod. (Henninger) 563. — chemischer Wert (Menschutkin) 793. — Molekularrefraktion (Brühl) 225.
Crotonsäuren, monohalogensubstituierte, Zers. durch Alkalien (Friedrich) 202.
Cucurbitaceen von Uruguay (Sacc) 381.
p-Cumarsäure, Bildung (Bender) 119.
Cuminsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 793. — Konstitution (Meyer, R., und Müller, E.) 359. — Synthese Meyer, R., und Müller, E.) 797.

Cuprin (v. Gerichten) 10.
Cuprocuprisulfite (Etard) 23. 467. 468.
Cuprosulfite, Derivate (Etard) 619. — Isomerie (Etard) 618.
Curcumawurzel, Bestandteile (Jackson und Mencke) 726.
Curcumin (Jackson und Mencke) 726.
Cyamidpamalinsäure (Andreasch) 635.
Cyanchinolin (Bedall und Fischer) 58.
Cyansäureäther, (Ponomaroff) 356.
Cyanspektrum, Umkehrung (Liveing und Dewar) 65.
Cyanursäure, normale und Derivate (Mulder) 219.
Cyanursäureäther, (Ponomaroff) 356.
Cyanverbindungen, neue Klasse mit saurer Reaktion (Haller) 584.
Cyanwasserstoff, Einw. von Wasserstoffsäuren (Claisen und Matthews) 340. 465.
Cyanwasserstoffsäure, verschiedene Eigenschaften (Brame) 614.
Cymol, Darst. (Naudin) 334.
Cystin (Baumann) 724; (Külz) 643. — Drehungsvermögen (Mauthner) 547.

Dämpfe, Filtration (Möller, K.) 608. — Transpiration (Steudel, Meyer, L.) 433.
Damiana (Urban) 507.
Dampfdichte, Bestimm. (Goldschmidt und Meyer, V.) 423. — Bestimm. in Glasballons bei der Siedetemperatur des Selens (Troost) 548.
Darmgase der Pflanzenfresser (Tappeiner) 72. — vergleichende Untersuchung (Tappeiner) 601.
Darmverdauung (Duclaux) 310.
Decenylsäure, Aetherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157.
Dehydroschleimsäure, Derivate und Zersetzungsprodd. Klinkhardt) 167.
Dehydroschleimsäureamid (Klinkhardt) 167.
Dehydroschleimsäurechlorid(Klinkhardt) 167.
Desinfektion (Koch) 509. — mit heifser Luft (Koch und Wolffhügel) 383. — mit heifsen Wasserdämpfen (Koch, Gaffky und Löffler) 411.
Desoxybenzoïn, Homologe (Söllscher) 710.
Desoxyisoanthraflavinsäure (Römer und Schwarzer) 392.
Destillation, fraktionierte (Brown) 62.
Destillieren kohlen- und wasserhaltiger Stoffe (Despecher) 32.
Dextran, Natur und Entstehungsweise (Bauer) 331.
Dextrose, Bestimm. (Wiley) 827.
Diacetylchlorhydrochinon (Levy u. Schultz, G.) 172.
Diacetyl-α-Dichlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Diäthylanhydracetdiamidotoluoltrijodid (Tubbe) 300.
Diäthylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid (Simon uud Pichl) 300.
Diäthylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid (Ide) 300.
Diäthylanilinazylin (Lippmann und Fleissner) 680.
γ-Diäthylbutyrolacton (Emmert und Friedrich) 757.
Diäthylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Diäthylformamid (Wallach, O.) 761.
Diäthylglycinäthylester, Verb. mit Jodwismut (Frank und Merling) 181.
Diäthylmethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Diäthylnaphtylamin, Darst. (Smith) 391. 499. — Einw. von Phosgengas (Smith) 363. 499. — Einw. von Schwefelsäure bei hoher Temperatur (Smith) 391. 499.
Diäthyloxybuttersäure, Einw. von Jodwasserstoff (Burton) 344.
Diallyläthylcarbinol (Smirensky) 35. 164.
Diallylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Diallylessigsäure, Einw. von Bromwasserstoff und Brom (Hjelt) 356.
Diallylmethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Mentschutkin) 156.
Diallylmethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156.
Dialyse mittels Leimgallerte (Woodcock 521.
Diamant, Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Diamidocuminsäure (Lippmann) 797.
o-Diamidodiphenyldiacetylen (Baeyer und Landsberg) 221.
p-m-Diamidohydrozimmtsäure (Gabriel) 801.
Diamidotriphenylcarbinol (Doebner) 220.
Diamylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid (Simon und Pichler) 300.
Diamylanilinazylin (Lippmann und Fleissner) 680.
Diastase, chemische Natur (Loew; Zulkowsky) 399.
Diazoamidokörper, Einw. von Phosgen (Sarauw) 220.
Diazobenzol, Einw. von Schwefelwasserstoff (Gräbe und Mann) 662.
Diazobenzolanilid, Einw. von Phosgen (Sarauw) 72.
Diazobenzolmetaamidobenzoësäure, Einw. von Phosgen (Sarauw) 220.
Diazobenzolparabromanilid, Einw. von Phosgen (Sarauw) 220.
Diazobenzolparatoluidid, Einw. von Phosgen (Sarauw) 72.
o-Diazodibromphenol (Böhmer) 172.
p-Diazodibromphenol (Böhmer) 172.
p-Diazodibromphenolplatinchlorid (Böhmer) 172.
Diazonaphtalinresorcin (Wallach) 221.
Diazophenole, zur Kenntnis ders. (Böhmer, C.) 172.
Diazoverbindungen (Griess) 707.
p-Diazozimmtsäure (Gabriel) 801.
Dibenzohydrochinon (Döbner) 171.
Dibenzoresorcin (Döbner) 171.
Dibenzoylaniline und deren Isomere (Higgin) 365.

Dibenzoylchlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Dibenzoyl-α-Dichlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Dibenzoyl-m-Phenylendiamin, Derivate (Ruhemann) 72.
Dibenzoyltetrachlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Dibenzoyltrichlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Dibenzylidenaceton (Claisen und Claparède) 71.
Dibromakrylsäure, Beziehung zur Tribrompropionsäure (Hill und Andrews) 626. — reine (Hill) 627.
Dibrom-o-Amidophenetol (Möhlau und Öhmichen) 115.
Dibrombernsteinsäure (Claus, A.) 757.
α-β-Dibrombuttersäure (Erlenmeyer und Müller, C. L.) 202.
Dibromcampher, Formen dess. (Ritter v. Zepharowich) 499. — Isomerie (Swarts) 710. — zwei isomere (Kachler und Spitzer) 498.
Dibromchinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Dibromhydrochinon, Prioritätsreklamation (Sarauw) 70.
Dibromjodakrylsäure (Mabery und Lloyd) 626.
Dibromnaphtochinon (Miller, O.) 179.
Dibrompiridin (v. Gerichten) 10.
Dibutylanilinazylin (Lippmann und Fleissner) 680.
Dicarbonate, alkalische Bestimm. (Lunge) 57.
Dicarbontetracarbonsäureester (Conrad und Guthzeit) 760.
Dichloraceton, symmetrisches (Henry) 474.
Dichloräther, symmetrischer (Hanriot) 293.
α-Dichlorakrylsäure, Krystallform (Melville) 626.
Dichlorcampher, Bildung (Cazeneuve) 302. — Isomeres ders. (Cazeneuve) 497. — physikalische Eigenschaften (Cazeneuve und Didelot) 364.
Dichlorchinondianilid (Schmitt und Andresen) 117.
Dichlorchinondiorthoxyäthylanilid (Schmitt und Andresen) 117.
α-Dichlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Dichlornaphtalin aus β-Naphtolsulfonsäure (Claus und Dehne) 363.
Dichlornaphtaline (Widman) 802.
δ-Dichlornaphtalin, Oxydation (Alen) 9.
ε-Dichlornaphtalin, Oxydation (Alen) 10.
Dichlornaphtochinon, Einw. von Aminen (Plagemann) 361.
Dichloropiansäure (Prinz) 116.
Didym (Brauner und Cleve) 616; (Cleve) 451. — Atomgewicht, Spektrum 451. — höhere Oxyde (Brauner) 151.
Didympentoxyd (Brauner) 151.
Differentialgalvanoskop (Stepanoff) 771.
Diffusion der festen Körper (Colson) 187. — von Gasen (Obermayer, v.) 225. — einiger organischer und anorganischer Verbb. (Scheffer) 380.
Diffusionsgefäfse in der Zuckerfabrikation (Sebeck, J. und G.; Zenger) 412.
Dihydrochinolin (Koninck, O. de) 170.
Dihydroxybenzoësäure (Miller) 797.
Diisobutylhydrochinon, Derivate (Schubert) 663.
Dijodchinolin (Claus und Istel) 357.
Dikaliummethylenjodid (Sakurai) 51.
Dilactone (Hjelt) 356.
Dimercurmethylenjodid (Sakurai) 51.
Dimethoxalsäure, Ätherikfiation (Menschutkin) 208. 790.
Dimethyläthylessigsäure, chemischer Wert (Menschutkin) 793.
Dimethylalloxantin (Andreasch) 634.
Dimethylallylen (Tilden) 659.
Dimethylamin, Verb. mit Jodwismut (Kraut und Schlösser) 181.
Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid (Niemeyer) 300.
Dimethylanilin, Verb. mit Jodwismut (Kraut und Neugebauer) 181.
Dimethylanilinazylin (Lippmann und Fleifsner) 680.
Dimethylbarbitursäure (Thorne) 36. 166.
Dimethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Dimethylessigsäure, chemischer Wert (Menschutkin) 793.
Dimethylglyoxylharnstoff (Andreasch) 635.
Dimethylisopropylcarbinol aus Chloral (Rizza) 169. — Bildung (Menschutkin) 796.
Dimethylmalonsäure (Thorne) 36. 166.
Dimethylnaphtalin (Emmert und Reingruber) 490.
Dimethylphenylphosphin, Verhalten gegen Äthylenbromid (Gleichmann) 221.
Dimethylsulfaminsäure (Behrend) 679.
β-Dinaphtol (Walder) 802.
β-Dinaphtyl-m-Phenylendiamin (Ruhemann) 72.
Dinatriumglycerat, Darst. (Loebisch und Loofs) 166.
Dinitroanthrachinon, Einw. der konzentrierten Schwefelsäure (Liebermann u. Hagen) 802.
Dinitrobenzylalkohol (Orth) 487.
Dinitrochininhydrat (Rennie) 121.
α-Dinitrochlorbenzol in Acetonlösungen, Einw. fester ätzender Alkalien (Willgerodt) 49. — Derivate (Leymann) 486.
o-Dinitrodiphenyldiacetylen (Baeyer) 221.
Dinitroparaxylol, krystallographische Untersuchung (Barner und Jannasch) 817.
Dinitrophenylessigsäure, einige daraus darstellbare Verbb. (Gabriel und Meyer, R.) 119.
o-Dinitroverbindungen (Laubenheimer) 357.
Diorthodiamidodiphenyl (Strasser u. Schultz) 221.
Dioxyanthracen aus der α-Anthrachinondisulfosäure (Schüler) 802.
Dioxynaphtalindisulfosäure (Griefs) 119.
Diphenyl aus Benzol (Schützenberger) 172. — neue Bildungsweise und neues Isomeres (Strasser und Schultz) 221.
Diphenylacetamid (Wallach, O.) 761.

Diphenylamin (Lellmann) 361. — Anwendung in der qualitativen Analyse (Laar) 820.
Diphenylaminakroleïn (Leeds) 489.
Diphenylamingrün (Meldola) 301.
Diphenylbenzamid (Wallach, O.) 761. — Ätherifikation (Menschutkin) 795.
Diphenylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155. 795.
Diphenyldiacetylen (Baeyer u. Landsberg) 221.
Diphenyldiamidotriphenylcarbinol (Meldola) 301.
Diphenylenoxyd, Bildung aus Schleimsäure (Klinkhardt) 167.
Diphenylfumarsäure (Rügheimer) 710.
Diphenylmaleïnsäure (Rügheimer) 710.
Diphenylphosphin (Michaelis und Gleichmann) 361.
Diphenylsulfocarbazon (Fischer, E. und Besthorn, E.) 680.
Diphtalyl (Graebe und Schmalzigang) 678.
Dipropargyl (Thomsen) 382. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Dipropylacetessigester, Darst. (Burton) 344.
Dipropylaceton (Burton) 344.
Dipropylanilinazylin (Lippmann und Fleissner) 680.
Dipyridyl (Skraup und Vortmann) 715. — Derivate (Skraup und Vortmann) 714.
Dipyridyldicarbonsäure (Skraup und Vortmann) 714.
Dipyridylmonocarbonsäure (Skraup u. Vortmann) 714.
Dissociation, Entwicklung der Lehre (Dewal) 436.
Dithalliummonothalliumphosphat (Rammelsberg) 450.
Dithiurethane, normale (Bernthsen u. Friese) 357.
Ditoluylorthodiamidobenzol (Hanemann) 299.
p-Ditolylamin (Lellmann) 361.
α-Ditolylpropionsäure (Haiss) 710.
Ditolylthioharnstoff, Einw. von Jodalkyllen (Will und Bielschowski) 491.
Doppelsalze, dargestellt durch Schmelzung (Berthelot und Ilosway) 439. 518.
Doppelsuperphosphat, Wetzlarer (Brunner) 402.
Douglasit (Pfeiffer) 186.
Druckerei, Anwendung der Elektrolyse (Goppelsröder) 571. 607.
Düngemittel, Bestimm. des Kalis (Dreyfus) 825.
Dünger, künstliche (Bolton und Wanklyn) 751. — mineralischer, Fundstätte (Grigorjeff) 809.
Durol, Methylierung mit Methyl- und Aluminiumchlorid (Jacobsen) 69. — Vorkommen in der kaukasischen Naphta (Markownikoff, Ogloblin und Mendelejeff) 754.
Dynamit, Analyse (Lunge) 647.
Dynamitkohle 47.

Ebonit, Ausdehnung (Latschinoff) 746.
Edwardsit, Zusammens. (Hartley) 151.
Eichenrindengerbsäure, Zucker derselben (Böttinger) 54.
Eisen, Analyse (Watts) 605. — Bestimm. des Phosphors darin (Smith) 409; (Agthe) 605. — Bestimm. des Siliciums (Jüptner) 825. — Bestimmung in Erzen durch die Zinnchlorürmethode, Fehlerquelle (Föhr) 541. — Diffusion durch Kohlenstoff (Colson) 137. — elektrolytische Bestimmung und Trennungen (Classen und Bauer) 233. — Entphosphorung (Denby) 32. — Festigkeit bei Temperaturen unter Null (Gautier) 263. — Galvanisieren und Vernickeln in Nordamerika 541. — Geologie desselben. (Reyer) 407. — im Altertum (Frantz) 536. — metallisches, in Begleitung von gediegnem Gold (Page) 818. — Puddeln 751. — Reformen in der Darst. desselben (Tunner, v.) 734. — Rosten (Akerman) 773. — volumetrische Bestimm., Normallösungen (Britton) 733. — vom Kondensator des Schiffes „Spartan“ (Cowper) 284. 452.
Eisenanalysen (Tamm) 766.
Eisenchlorid, Zersetzung durch Eisen (Gladstone und Tribe) 20.
Eisenerze, phosphorsäure- und titansäurehaltige, Analyse (Drown und Shimer) 646.
Eisenindustrie in Steiermark und Kärnten (Tunner, v.) 784.
Eisenmanganerz (Ljubavin) 817.
Eisenoxyd, Abscheidung aus Lösungen bei Gegenwart von Chrom (Reinitzer) 605. — Hydrate (Tommasi) 771.
Eisenoxydhydrat, Veränderung beim Aufbewahren (Tommasi und Pellizzari) 284.
Eisenoxydul, mafsanalytische Bestimmung (Kessler) 605.
Eiweifskörper der Ölsamen (Ritthausen) 121. — Hanfsamen und Ricinussamen (Ritthausen) 182. — Untersuchung über dieselben (Bleunard und Béchamp, A.) 501.
Eiweifslösungen, Filtration durch tierische Membranen (Runeberg) 596.
Eiweifsstoffe, gerinnbare, im Blutserum und in der Lymphe des Hundes (Salvioli) 402. — Bestimm. (Schulze) 532. — des Malzes (Moritz und Hartley) 830.
Eiweifsumsatz im Körper, Einw. der benzoësauren und des salicylsauren Natrons (Virchow) 250. — im Tierkörper, Einflufs des Natrium- und Calciumcarbonates (Ott, A.) 314.
Elaïnkernseife 272.
Elastizität der Luft (Krajevic und Peterson) 769.
Elektrizitätsentwicklung als Äquivalent chemischer Prozesse (Braun) 546.
Elektrolyse, (Tommasi) 222. — Anwendung in der Färberei und Druckerei (Goppelsröder) 571. 607. — binärer und anderer Verbb. mittels Kohleelektroden (Bartoli und Papasogli) 753. — der Salze (Janecek) 17. — der Salzlösungen (Janecek) 787. — Grenzen derselben (Berthelot) 2. — Synthese organischer Verbb. (Bartoli und Papasogli) 470. — thermische Vorgänge dabei (Berthelot) 17.

Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen (Classen und Bauer) 233. — Synthese (Bartoli und Papasogli) 161.
Elektromagnet, Benutzung zur Trennung von Mineralien (Doelter) 185.
Elektromagnete, Anwendung zur mechanischen Scheidung von Mineralien (Pebal) 516.
Elementaranalyse mit Bleichromat (Ritthausen) 231.
Elemente, lösliche, Wirkungsweise (Würtz) 241. — Historisches aus der Zeit des Überganges von der scholastischen Physik zur Korpuskulartheorie (Lasswitz) 545.
Elementensystem, periodisches (Mendelejeff) 209.
Emulsin, chemische Natur (Loew; Schmidt) 399.
Enkephalin (Parcus) 246.
Entphosphorung des Eisens (Warland) 536. 640; (Vorbach) 830.
Epheufrucht, Bestandtheile (Jandous) 806.
Epichlorhydrin, Umwandlung in Propylchlorid (Silva) 6.
Erdfarben aus Böhmen (Lykora) 830.
Erdmetalle, seltene (Brauner) 150. — seltene, im periodischen System der Elemente (Brauner) 201.
Erdmetalle vom Samarskit (Roscoe) 341. 465.
Ernährung mit Fett (Lebedeff) 314.
Erstarrung von wässerigen Lösungen organischer Substanzen (Raoult) 437.
Erythrit, Einw. von Nitroalizarin (Brunner) 220.
Erythrochromsalze (Jörgensen) 617.
Erythrooxyanthrachinon, Darst. (Römer) 802.
Essigäther, Darst. (Heppe) 303.
Essigpiperidin, Verb. mit Jodwismut (Kraut und Merling) 181.
Essigsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156. — Bestimm. im Wein (Kayser, R.) 13. — Bestimm. im Wein und Bier (Wolff, C. H.) 105. — chemischer Wert (Menschutkin) 792. — Darst. (Wünsche) 367.
Essigsäureäthyläther, Geschwindigkeit der Verseifung (Warder) 203.
Essigsäuredampf, spezifische Wärme (Berthelot und Ogier) 580.
Essigsäurehydrat, thermische und volumetrische Untersuchung (Pettersson) 82.
Esterbildung, Einflufs der Isomerie der Alkohole und Säuren (Menschutkin) 82. — Siehe: Ätherifikation.
Eugenol, Konstitution (Tiemann u. Kraaz) 708.
Euxanthinsäure (Spiegel) 802.
Euxanthon (Gräbe und Ebrard) 710.
Explosion eines Sauerstoffgasometers aus Zinkblech (Pfaundler) 554. — Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Gasgemengen (Berthelot und Vieille) 580.
Explosionswelle, Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Berthelot und Vieille) 133. 136. 324.
Explosivstoff (Mackie) 607.
Explosivstoffe (Punshon) 640; (Sattison) 687.
Extraktionsapparat mit Rückflufskühlung (Hänig und Reinhard) 591.
Fabrikabwässer, Untersuchung (Degener) 252.
Fabrikabgangswässer, Reinigung von Arsen (Möller, K., und Th.) 607.
Fäces, stickstoffhaltige Stoffwechselprodd. (Kellner) 191.
Färberei, Anwendung der Elektrolyse (Goppelsröder) 571. 607. — Studium (Decaux) 607.
Fäulnis der Eiweifskörper, Mechanismus (Gautier und Etard) 504. 505. — flüchtige Prodd. (Le Bon) 593. — Stickstoffentwickelung (Ditzell) 504.
Fäulnisalkaloide als Prodd. der Verdauung (Béchamp, J.; Tauret) 312. — Entdeckung (Gautier, A.; Ders. und Etard) 312. 313; (Dragendorff) 732.
Fäulnisprodukte, basische (Nencki) 594.
Falasco (Sestini) 41.
Farbholzextrakt, Gewinnung durch Dialyse (Kohlrausch) 607.
Farblacke, türkischrote, aus Alizarin (Müller-Jacobs) 667.
Farbstoffe (Sachs) 640. — Darst durch Einw. von aromatischen Nitrosubstitutionsprodd. auf Phenole und mehratomige Alkohole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Brunner) 220. — Darst. (Bindschedler und Busch) 736. — Darst. durch Einw. von Chlorpikrin auf aromatische Amine (Salzmann und Krüger) 672. — neue Klasse (Köchlin und Witt) 267; (Fischer, O., und Rudolph) 679; (Hörmann, J. v.) 679.
Felddüngungsversuche, Fehlergrenzen (Thaer) 530.
Feldspat, Einw. von Natriumhydrat und Carbonat (Flight) 406.
Fergusonit (Seamon) 818.
Ferment der Magenverdauung (Gautier) 305.
Fermente, Einflufs von verschiedenen Substanzen (Detmer) 46. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd (Bert und Regnard) 478. — peptonbildende, in den Pflanzen (Krauch) 380. — ungeformte, chemische Natur ders. (Loew) 399. 412.
Ferricyankalium, Einw. von Weinsäure (Joannis) 276. 677. — Einw. von verdünnter Schwefelsäure (Joannis) 276. 677.
Ferricyanwasserstoffsäure, Bildungswärme (Joannis) 274. 277. 677.
Ferrioxalat, photochemisches Verhalten (Jodin) 452.
Ferrisalzlösungen, Reduktion durch Metalle (Thorpe) 342. 465.
Ferroacetat, Zers. bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165.
Ferromanganerzeugung im Hochofen (Lederer) 351.
Ferrooxalatcitratentwickler (Abney) 268.
Ferrosalze, mafsanalytische Bestimm. (Zimmermann) 605.
Ferrum oxydatum saccharatum solubile (Brunnengräber) 507.
Fett, aräometrische Bestimm. (Soxhlet) 533. — Bestimm. des Glycerins (David) 533.

— Bildung im Tierkörper (Schulze, B.) 716. — neutrales, Bestimm. in Fettsäuregemengen (Gröger) 532. — vegetabilisches (Reinitzer) 626.
Fettansatz im Tierkörper (Lebedeff) 314.
Fette, amerikanische, Zusammens. (Richardson) 734. — Bestimm. der freien Säuren (Stohmann) 237. — Gehalt der tierischen und pflanzlichen an freien Fettsäuren (Rechenberg, v.) 122. — quantitative Trennung (Gladding) 522. — Reinigung (Combert) 16.
Fettgehalt von Hut- und Mützenfutterleder (Fleck) 75.
Fettsäure, neue, in der Frucht des kalifornischen Lorbeerbaumes (Stillmann und O'Neill) 659.
Fettsäuren, drei- und fünfbasische (Bischoff und Emmert) 470. — ein- und zweibasische, Verbb. mit Phenolen (Nencki) 486. — Einw. von Salpetersäure (Bredt) 787. — feste, Darst. (Müller-Jacobs) 384. — mehrbasische (Bischoff) 475. — zweibasische, Kondensationsprodd. (Pechmann, v.) 359.
Fibrin, zersetzende Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd (Béchamp, A.) 563.
Ficus elastica, Zusammens. (Sacc) 529.
Filtrierapparat, neuer (Casamajor) 419.
Fischbein, Ersatz (Nutter) 624.
Flamme, Fortpflanzung in brennbaren Gasgemengen (Mallard und Le Chatelier) 738.
Flammenschutzmittel (Fischer, F.) 569.
Fledermausexkremente, Analyse (Karwowsky) 25.
Fleisch, Eindringen der Hitze bei der Zubereitung (Wolffhügel, v., und Hüppe) 267. — Konservierung (Geittel) 571.
Fleischextrakt, Bestandteile (Stutzer, Fassbender, Klinkenberg) 538. — argentinisches (Niederstadt) 734.
Fleischkontrolle, Auffindung einer wissenschaftlichen Methode (Virchow) 250.
Flüssigkeit, Trennung von Niederschlägen (Pechiney) 639.
Flüssigkeiten, gegenseitige Löslichkeit (Alexejeff, V.) 328. — Trennung von festen Körpern (Krause) 607.
Flüssigkeitsvolum als Funktion der Temperatur bei konstanter Dichte (Zuk) 1.
Fluor, freies, Vorkommen und Bildungsweise (Loew, O.) 67.
Fluoresceïn, Konstitution (Baeyer) 677.
Fluoresceïnreaktion (Knecht) 408.
Flufseisen, Darst. aus phosphorreichem Roheisen (Hupfeld) 734.
Flufsmittel für das Probieren basischer Silbererze (Stone) 419.
Formaldehyd (Tollens) 660. — Nachweis durch ammonalkalische Silberlösung (Tollens) 826.
Formanilid, Einw. von Chlorameisensäureäther (Lellmann) 72.
Formiate, metallische, Zers. bei Gegenwart von Wasser (Riban; Berthelot) 129. 131. — Theorie ders. (Maumené) 193.
Fraktionierte Destillation, Apparate dazu (Brown) 101.
Frauenmilch, chemische Zusammens. (Krauch) 247.
Fromage de Brie, Darst. (Störk) 208.
Fuchsin, Nachweis in Weinen durch Stearin (Wolff, C. H.) 670.
Fumarsäure (Perkin) 37. 51. 168. — Ätherifizierung (Menschutkin) 51. — aus Schleimsäure (Klinkhardt) 167. — Einw. von Acetylchlorid (Perkin) 333. 356. 472. — Einw. von Acetylchlorid und Eisessig (Anschütz und Bennert) 356. — geometrische Formeln (Le Bel) 332. — Überführung in Maleïnsäure (Pictet) 51.
Furfurol (Fischer, E.) 203. — Einw. von Aceton (Claisen) 71.
Furfurolgehalt gegorener Flüssigkeiten (Förster; Jorissen) 380.
Fufsbodenkitt 64.
Fuselöl, Bestimm. im Branntwein (Krauch) 60; (Marquardt) 648. — Ursache der Jorissen'schen Reaktion (Förster) 234.
Futtergewächse, Veränderung beim Aufbewahren im Silo (Lechartier) 25.
Futterhafer, Untersuchung (Moser, v.) 25.
Futtermittel aus Unkrautsamen (Nobbe) 402. — Gehalt an Stickstoff in Form von Amiden, Eiweifs und Nucleïn (Klinkenberg) 244.

Gärung der animalischen Substanzen, freiwillige (Béchamp, A.) 477. — Einw. des Sauerstoffs (Hoppe-Seyler) 641.
Gärungsmilchsäure, Bildung aus Traubenzucker (Nencki und Sieber) 314.
Gärungsprozefs, Wirkung des Kalomels (Wassilieff) 243.
Galaktin (Müntz) 298; (Müntz; Scheibler) 485.
Galangawurzel, Farbstoffe (Jahns) 503.
Galangin (Jahns) 179. 503.
Gallacetonin (Wittenberg) 665.
Galle, zur Chem. ders. (Hüfner) 247.
Gallium, Abscheidung (Lecoq de Boisbaudran) 418. 519. 606. 646. 727. 826.
Galliumoxychlorid, krystallisiertes (Lecoq de Boisbaudran) 284.
Galliumsalze, Reaktionen (Lecoq de Boisbaudran) 5.
Gallussäure, Darst. aus Harn (Tappeiner) 403. — Einw. von schmelzendem Ätznatron (Barth und Schreder) 664.
Gallussaures Aluminium, Löslichkeit in Wasser (Lidoff) 798.
Galvanische Säule, chemische Arbeit (Tommasi) 433. 434.
Galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede (Helmholtz; Niemöller) 648.
Galvanoplastik, die gegenwärtig gebräuchlichsten Methoden (Bouilhet) 461.
Gas, Explosionsgefahr (Mallard) 268. — Reinigung (Lees) 607.

Gasanalyse, Apparat dazu (Elliott) 100; (Schellhammer) 424; (Sokoloff) 699. — Berechnung der Resultate (Jüptner, v.) 820.
Gase, Apparat zum Auffangen und Messen ders. (Schmitt) 100. — Filtration (Möller, K.) 608. — Löslichkeit in Absorptionsmitteln (Hempel) 409. — Maxwell'sche Theorie (Rogowsky) 787. — permanente, Bestimm. des spez. Gew. bei hoher Temperatur (Meyer, V. und Goldschmidt) 673. — unvollkommene Verbrennung (Bötsch) 193. — Zusammendrückbarkeit (Sarrau) 289. 321.
Gasverschlufs, automatischer (Michaelis, H.) 692.
Gegorene Getränke, Fabrikation (Gaan) 591.
Gehirnstoffe, neue (Parcus; Thudichum) 245. 247; (Drechsel) 402.
Geissler'sche Röhren (Krajevic; Teploff) 21.
Gelbbeeren, chinesische, Farbstoffe ders. (Förster) 202.
Gelsemin (Dragendorff) 732.
Gentianose (Meyer, A.) 219.
Gerbmaterialien, Verlust an Tannin (Müntz und Schön) 74.
Gerbsäure der Eichenrinde (Böttinger) 54. — Fällung durch Kupfer (Darton) 299.
Gerbsäureextrakt, Gewinn. durch Dialyse (Kohlrausch) 607.
Gerbstoff, Bestimm. nach Löwenthal (Simand) 647.
Gerste, Malzen ders. (Mills und Pettigrew) 72.
Geschirr, vernickeltes, Unschädlichkeit (Schulz, H.) 479.
Gesetz, Avogadro's (Goldstein) 88. — periodisches, der Elemente (Brauner) 84.
Gesundheitsbiere, deutsche, Zusammens. (Geissler) 623.
Gesundheitspflege im Hause und öffentlichen Leben (Reichardt) 251.
Getreidemehle, mikroskopische Untersuchung (Tomaschek) 647.
Getreidesamen, Ammoniakgehalt (Pellet) 42.
Gewicht, spezifisches, Bestimm. (Chancel) 424; (R. Schiff) 431.
Gewichte, spezifische, fester und flüssiger Verbb. (Brügelmann) 328.
Gewichtsbarometrograph (Krajevic) 770.
Gift, septisches, Entstehung (Zweifel) 601.
Giftigkeit der Metallsalze, Beziehungen zu den Atomgewichten und dem Isomorphismus (Blake) 408.
Glas, Einw. der Oxyde des Stickstoffs bei hoher Temperatur (Morgan) 67. — Entglasung dess. (Gröger) 259. — Löslichkeit in gewissen Reagenzien (Cowper) 536. — — Natur (Wagener) 261. — Schmelzen mit heifser Luft (Reese) 128.
Glasaräometer für heifse Flüssigkeiten (Primavesi und Sohn) 640.
Glasfabrikation, Anwendung natürlicher Silicate (Wagener) 569.
Glassätze (Wagener) 569. — Berechnung (Wagener) 261.
Glauberit (Pfeiffer) 186.
Glaucophan (Berwerth) 643.
Gleichgewicht, chemisches, Theorie dess. (Lemoine) 582.
Glukonsäure, Verh. zu alkalischer Kupferlösung (Kiliani) 51.
Glutaminsäure (Haitinger) 471.
Glutamsäure, Bildung aus Leim (Fischer, M.) 796.
Glycerin, Bestimm. in den Fetten (David) 533. — Bestimm. in Süfsweinen (Borgmann) 522. — Diformin dess. (Romburgh, von) 37. — Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 162.
Glycerinborate als Antisepticum (Le Bon) 569.
Glykocholsäure, Eigenschaften ders. (Emich) 566.
Glykogen (Külz) 485. — Verh. bei wirbellosen Tieren (Bizio) 476.
Glykokoll aus Glyoxal (Ljubavin) 757.
Glykol, Äther dess. (Rousseau) 712.
Glykole, Synthese (Burcker) 677.
Glykoleïne (Roth) 476.
Glykoline (Roth) 476.
Glykolsäure, Ätherification (Menschutkin) 203. 788.
Glykonsäuren, isomere (Herzfeld) 787.
Glykosalicylglykokolldisulfit (Schiff) 40.
Glykosalicyllencindisulfit (Schiff) 40.
Glykosalicylnatriumdisulfit (Schiff) 40.
Glykose, Drehungswirkung (Wiley) 264. — Ursprung in den Pflanzen (Perrey) 402.
Glyoxal, Bildung aus Aldehyd (Ljubavin) 39. — Einw. von Cyanammonium (Ljubavin) 796.
Glyoxalin, Struktur (Ljubavin) 757.
Glyoxaline (Wallach) 356.
Gold, Abscheidung (Rössler) 543. — in den deutschen Reichssilbermünzen (Dannenberg) 751; (M.) 799. — in spanischen Schwefelkiesen 47.
Goldchlorid, Einw. von Holzkohle auf eine Lösung dess. (König, A.) 456. 831.
Goldgewinnung in den Vereinigten Staaten (Egleston) 571.
Goldlegierungen aus Columbia (Seamon) 819.
Goldscheidung in Kalifornien (Gutzkow) 508.
Goldtellurverbb. (Küstel) 788.
Granat (Seamon) 818.
Granaten zum Tarieren (Stolba) 185.
Graphitbad (Stolba) 227.
Graphitsäure, Bildung bei der Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 758.
Guajol, Konstitution (Herzig) 397.
Gummi, arabisches (Kiliani) 219. — Einflufs bei gewissen chemischen Reaktionen (Lefort und Thibault) 643.
Gummischmiere für Treibriemen 768.
Gufs, blasenfreier (Glöckner) 208.
Gufseisen, direkte Verkupferung (Weil) 264. — schmiedbares 366. — Verkupferung (Mignon und Rouart) 264.
Guttapercha, Behandlung (Gerner) 591. — Ersatzmittel (Mourlot) 608.

Haarfärbemittel (Riess) 640.
Hämateïn, neue Verbb. (Hummel und Perkin) 723.
Hämatosin, Einw. von Wasserstoffsuperoxyd (Béchamp) 565.
Häute, Konservieren und Wasserdichtmachen (Ballatscheano, J. und C., und Trenk) 736.
Hafermehl, präpariertes, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Halogene, Schätzung von Haftenergien ders. (Wislicenus) 469.
Halogenzimmtsäuren, Konstitution (Pöschl) 710.
Haloide, gegenseitige Zers. (Potylizin) 739. — reciproke Verdrängungen (Berthelot) 550.
Haloidsalze, isomere Zustände (Berthelot) 85.
Hanfsamen, Eiweifskörper ders. (Ritthausen) 182.
Harn, Bestimm. der stickstoffhaltigen Subst. (Byassson) 647. — Bestimm. des Zuckers im diabetischen durch Gärung (Antweiler und Breidenbend) 648. — entfärbter, Verh. zu Kupferoxd und Alkali (Müller, W.) 606. — menschlicher, Verh. zu Kupferoxyd und Alkalien (Müller, W.) 521. — Nachweis von Morphin darin (Hager) 590. — Vorkommen von Acetessigsäure (Jaksch, v.) 643. — Vorkommen von Milchsäure bei Krankheiten (Nencki und Sieber) 602,
Harnbestandteil, neuer krystallinischer farbiger (Posz) 597.
Harnfarbstoffe (Neusser) 244.
Harnsäure, Ausscheidung bei den Vögeln (Cazeneuve) 248. — Verh. zu Kupferoxyd und Alkali (Müller, W.) 520. — Zers. durch Alkalien bei der Bruttemperatur (Nencki und Sieber) 314.
Harnstoff, Apparat zur Synthese aus Benzol, Ammoniak und Luft (Herroun) 99. — Bestimm. durch Natriumhypobromit (Wormley) 138. — Bestimm. nach Quinqaud (Arnold, C.) 235. — Bildung aus Kohlenstoffoxysulfid (Berthelot) 333. — Darst. aus Ammoniak und Kohlensäure (Mixter) 633. — Synthese aus Benzol, Ammoniak und Luft (Herroun) 68. — Umwandlung in Cyanamid (Fenton) 333. 485. — volumetrische Bestimm. (Arnold) 582.
Harnstoffdibenzoësäure (Traube) 708.
Harnstoffe, Bestimm. durch Natriumhypobromit (Duggan) 645.
Hartglas, Darst. (Subisch) 687.
Harzartige Stoffe, Funktion in den Pflanzen (Vries, H. de) 565.
Harze, quantitative Trennung (Gladding) 522.
Harzöl, Bestandteile dess. (Morris) 395. 476.
Haselnüsse, Eiweifskörper darin (Ritthausen) 121.
Hausabwässer, Schädlichkeit für die Fische (Weigelt) 251.
Hefe, Einfluſs einiger Säuren auf die Entwicklung und Gärtätigkeit (Hayduck) 382. — Fabrikation (Haig) 591. — Vorkommen von Nucleïn (Stutzer) 597.
Helianthin als Reagens (Joly) 281.
Helicin (Schiff) 119.
Helix pomatia, neues Alkaloid (Landwehr) 243.
Helöin (Sloane) 818.
Hemialbumosurie (Ter-Grigoriantz) 598.
Hemipinsäure, Derivate und Konstitution (Wegscheider) 715.
Heptan, Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Heptylen, Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Heptylsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157.
Hexamethylbenzol, Zers. durch Chloraluminium (Friedel und Crafts) 163.
Hexaoxydiphenyl, Bildung aus Gallussäure (Barth und Schreder) 664.
Hexylen, Einw. der Unterchlorsäure (Domac) 584.
Hexylglycerin (Markownikoff und Kablukoff) 36.
Hexylmethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Hexylsalpetrige Säure (Chancel) 297.
Hieratit (Cossa) 105.
Holzfaser, Bestimm. (Krauch und Becke, v. d.) 521.
Holzgewächse, Ablagerung von kohlensaurem Kalk (Milosch) 43.
Holzkohle, Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Holzmasse, Umwandlung in Glykose und Alkohol (Danziville) 32.
Holzsubstanz, Zusammens. (Singer) 595.
Homocerebrin (Parcus) 246.
Homochinin (Howard und Hodgkin) 121.
Homoferulasäure, Abkömmlinge (Tiemann und Kraaz) 710.
Homonicotiansäure (Öchsner) 179.
Honig, mikroskopische Prüfung (Hager) 422.
Hornblende (Berwerth) 643.
Hühnereier, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Hühnereiweifs, chemische Natur (Béchamp, A.) 501.
Hühnerfleisch, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Hüttenproduktion Bayerns im J. 1879 und 1880. 269. — Österreichs im J. 1881. 622. — Preuſsens im J. 1881. 765.
Hungerbrot, kroatisches (Janecek) 266.
Hydrate, welche sich durch Druck und Ausdehnung bilden (Cailletet und Bordet) 549.
Hydrate der Salze, Bildung ders. (Hammerl) 673.
p-Hydrazinbenzoësäure (Fischer, E., und Besthorn) 680.
Hydrazinbenzoësäureanhydrid (Fischer, E., und Besthorn) 680.
Hydrazinbenzoësäuren (Fischer, E., und Besthorn) 680.
Hydrazinverbb. (Fischer, E.) 680. — molekulare Umlagerung (Schultz, G.) 684.
Hydrocarbostyril, Konstitution (Friedländer und Weinberg) 802.

Hydrocellulose (Girard) 171.
α-Hydrochinanisol (Bedall und Fischer) 53.
Hydrochinidin (Forst und Böhringer) 395. 724.
Hydrochinon, Darst. aus Harn (Tappeiner) 403. — Einw. von schmelzendem Natron (Barth nnd Schreder) 664.
Hydrocinchonidin (Forst und Böhringer) 395; (Hesse, O.) 715.
Hydromellithsäure, Bildung bei der Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 754. — Synthese durch Elektrolyse (Bartoli u. Papasogli) 470.
Hydromuconsäureanhydrid (Roser) 802.
Hydroparacumarsäure, Darst. aus Harn (Tappeiner) 403.
Hydrophtalsäure, Ätherifizierung (Menschutkin) 51.
Hydropyrocinchonsäure (Weidel und Brix) 715.
Hydropyromellithsäure, Bildung bei der Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 754. — Synthese durch Elektrolyse (Bartoli u. Papasogli) 470.
Hydroschwefligsaures Natron (Bernthsen) 283.
Hydrosorbinsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 792.
Hydxoxylamin, Einw. auf Aceton (Meyer, V., und Janny) 475. — Wirkungsweise (Meyer, V., und Janny) 626.
Hydroxylierung durch direkte Oxydation (Meyer, R., und Boner) 71.
Hydrozimmtsäure, (Gabriel und Steudemann) 361.
Hyoscyamin, krystallisiertes, Darst. (Duquesnel) 721.
Hypochlorite, Bildung (Lidoff und Tichomiroff) 747.
Hyposulfitlösungen, Konstanz (Pickering) 66.
Hypoxanthin, Untersuchung (Kossel) 597.

Indigo, künstlicher 366.
Indigogruppe, Übersicht der Körper ders. (Ljubavin) 222. — Verbb. ders. (Baeyer) 221. 362.
Indol, Bildungstätten im Darmkanal der Pflanzenfresser (Tappeiner) 72.
Indophenol (Pabst) 735.
Indophenole (Köchlin und Witte) 867.
Industriewässer, Schädlichkeit für die Fische (Weigelt 251.
Ingwer, Bestandteile (Tresh) 539.
Invertin, chemische Natur (Loew; Donath) 399. — Wirkung (Mayer, A.) 484.
Invertzucker, Bestimm. auf alkalimetrischem Wege (Sidersky) 827.
Iridium, Gießen und Formen (Holland) 334. — Vorkommen in Oregon.
Isallylentetracarbonsäurcester (Bischoff) 760.
Isatin (Baeyer und Ökonomides) 710.
Isatinglykokolldisulfit (Schiff) 40.
Isoamylidenamidobenzoësäure (Schiff) 9.
Isäthionsäureäther (Stempnewsky) 757.
Isatogensäureäther, Konstitution (Kolbe, H.) 438.
Isobuttersäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157.
Isobutylalkohol, Giftigkeit (Brockhaus) 669. — Löslichkeit (Alexejeff, V.) 763.
Isobutylenamidobenzoësäure (Schiff) 9.
Isobutyljodid, Einw. auf Benzol bei Gegenwart von Jod (Preis und Rayman) 785.
Isobutylphenol (Liebmann) 764. — Synthese (Liebmann) 220.
Isobutyraldehyd, Derivate (Fossek) 628.
Isocholansäure (Latschinoff) 392. 500.
m-Isocymol, Gewinnung aus Harzessenz, synthetische Darst. und Verh. gegen Reagenzien (Kelbe) 8.
α-Isocymolsulfosäure (Meyer, R., u. Boner) 71.
Isodibrombernsteinsäure (Beilstein und Wiegand) 627.
Isodibromcapronsäure, Einw. von Wasser (Hjelt) 356.
Isodibutol (Goldstein) 755.
Isodibutylen, Produkte der Oxydation (Butlerow) 754.
Isodinaphtyl, Sulfosäuren derselben (Smith und Takamatsu) 40. 178.
Isodurol (Jacobsen) 762. — Methylierung mit Methyl- und Aluminiumchlorid (Jacobsen) 69.
Isodurylsäuren (Jacobsen) 762.
Isohydrobenzoïn (M. Wallach) 361.
Isomorphismus, Beziehungen zu den Atomgewichten an der Giftigkeit verschiedener Metallsalze (Blake) 403. — Gesetz (Klein) 771.
Isophosphine, aromatische (Michaelis und Gleichmann) 708.
Isophtalsäure, Derivate (Beyer) 678.
Isopropylacetylen (Tilden) 659.
Isopropyläthenyltricarbonsäureester (Waltz) 760.
Isopropylbernsteinsäure (Waltz) 356.
Isopropylchlorid, Einw. von Jodwasserstoffsäure (Silva) 6.
Isopropyldimethylcarbinol, Aetherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Isopropylmethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Isovalerylkreatinin (Duvillier) 633.
Itaconsäure (Strecker) 659. — Ätherifizierung (Menschutkin) 51. — Beziehung zur Schleimsäure (Klinkhardt) 167. — zur Kenntnis ders. (Anschütz) 203.

Jad (Allen) 819.
Jalin 47.
Jod, Atomvolum (Ramsay) 338. — Löslichkeit in Arsentrichlorid (Sloane) 776. — Reaktionen und Synthesen (Preis und Rayman) 785. — Verh. zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten (Weber, R.) 338.
o-Jodalphatoluylsäure (Mabery und Robinson) 665.

o-Jodbenzylbromid (Mabery und Robinson) 665.
Jodoform, Desodorifikation (Kubert) 507. — Lösungsmittel (Vulpius) 252. — Nachweis geringer Mengen 385. — Nachweis in tierischen Flüssigkeiten und Organen (Lustgarten) 727. — Verb. mit Quecksilberjodid (Sakurai) 52.
Jodopurpurochromsalze (Jörgensen) 152.
Jodsalicylsäure (Miller) 797.
Jodtinktur (Casthelaz) 403.
Jodwasserstoffsäure, Einw. auf Propylenchlorjodid und Isopropylchlorid (Silva) 6.
Jodwismutanilin (Kraut und Neugebauer) 181.
Jodwismutdimethylglycinäthylester (Kraut; Merling) 181.
Jodwismutdimethylamin (Kraut; Schlösser) 181.
Jodwismutdimethylanilin (Kraut und Neugebauer) 181.
Jodwismutessigpiperidin (Kraut und Merling) 181.
Jodwismutmetatoluidin (Kaut und Neugebauer) 181.
Jodwismutmethylamin (Kraut; Haberland) 181.
Jodwismutparatoluidin (Kraut und Neugebauer) 181.
Jodwismutpiperidin (Kraut; Merling) 181.
Jodwismuttetramethylammonium (Kraut; Haberland) 181.
Jodwismuttriäthylamin (Kraut; Merling) 181.
Jodwismuttriäthylglycin (Kraut; Merling) 181.
Jodwismuttriäthylsulfinjodid (Kraut und Merling) 181.
Jodwismuttrimethylamin (Kraut; Busse) 181.
Jodwismuttrimethylglycin (Kraut; Merling) 181.

Kadmium, Atomgewicht (Huntington) 68. — elektrolytische Bestimm. und Trennungen (Classen und Bauer) 233. — Nachweis bei Gegenwart von Kupfer (Orlowsky) 138. — Verh. vor dem Lötrohr (Ross) 54.
Kadmiumsulfat, krystallisiertes (Hautefeuille) 24.
Kälteerzeugung durch gegenseitige Einw. fester Körper (Walton) 197. — durch flüssiges Äthylen (Cailletet) 436.
Kämpferid (Jahns) 54.
Käse, russischer (Kalantaroff) 830.
Kaffee, Extraktbestimm. (Skalweit) 648.
Kainit, Verarbeitung (Böckel) 751.
Kakao, entölter, Bestandtheile (Stützer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Kali, Bestimm. (Knop) 347. — Bestimm. in den Düngemitteln (Dreyfus) 825. — Trennung von Natron und Bestimm. (Richardson) 417. — volumetrische Bestimm. (Marchand) 605; (Burcker) 645.
Kalihydrate, krystallisierte (Belohoubeck) 750.
Kalisalze, Stafsfurter, Verarbeitung 352.
Kalium (Berthelot) 370. 374. — Bestimm. als Kaliumplatinchlorid (Fresenius) 410.
Kaliumarseniat (Filhol und Senderens) 613.
Kaliumchlorat, Einw. auf Eisenoxyd (Mills und Donald) 66. 145. — Vergiftung durch dass. (Brouardel und L'Hôte) 73.
Kaliumchromat, Alkalinität (Richter, M.) 408.
Kaliumchromcyanür (Moissan) 229.
Kaliumdichromat, titrimetrische Bestimm. und Verwendung (Richter) 408.
Kaliumdimolybdat, Einw. auf Oxyde (Parmentier) 619.
Kaliumferrocyanid, Bildungswärme (Joannis) 278.
Kaliumhyposulfitlösung, Konstanz (Pickering) 67.
Kaliumjodid, Einw. von Chlor (Muir und Thretfall) 23. — Prüfung (Schneider) 233.
Kaliumnatriumarseniat (Filhol und Senderens) 613.
Kaliumpermanganat als Absorptionsmittel für Stickoxyd (Böhmer) 409.
Kaliumsalze, Zersetzung (Humfrey) 591.
Kaliumselenstannat (Ditte) 750.
Kaliumsulfcyanid, Bildungswärme (Joannis) 278. 677.
Kaliumsulfostannat (Ditte) 750.
Kalkspat, künstliche Darst. (Bourgeois) 405.
Kalorimetrische Studien (Ostwald) 197.
Kapdiamanten, Verbrennung (Roscoe) 446.
Kapern, Farbstoffe ders. (Foerster) 202.
Karlsbader Salz, Darst. (Harnack) 670.
Kartoffelbranntwein, Giftigkeit der Verunreinigungen (Brockhaus) 669.
Kartoffelknollen, stickstoffhaltige Bestandtheile (Schultze, E., und Engster, E.) 380.
Kartoffeln, Grindigwerden (Heiden, E.) 402.
Kautschuk, Ausdehnung durch Wärme (Lebedoff) 17. — Behandlung (Gerner) 591. — vulkanisiertes, Konservierung (Hempel) 370. — vulkanisiertes, Löslichkeit der Gase (Hempel) 408.
Kautschukgegenstände, Aufbewahrung (Johanson) 486.
Kautschukwischer, Anwendung zum Reinigen der Gläser (Müller, A.) 409.
Kaviar, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Keimung, Rolle der Fettkörper dabei (Ladureau) 44.
Keimung von Grassamen, Einfluſs des Lichts (Nobbe) 380.
Keimung der Samen, Rolle des Kalkes (von Liebenberg) 806.
Kesselsteinbildung, Verhütung (Baudet) 576.
Ketin (Treadwell und Steiger) 356.
Ketinbildung (Meyer, V.) 356.
Ketone, Kondensationen mit Aldehyden (Claisen und Claparède) 71. —, Oxydation ders. (Wagner, E.) 785. — Synthese (Burcker) 677.
Kieselfluorverbindungen (Müller-Erzbach) 516.
Kieselsäure, Bestimm. in Gesteinen (Wunderlich) 233. — Darst. aus den Hohofenschlacken (Sander) 687. — Einw. auf alkalische Sulfate (Mills und Meanwell) 66. — Erkennung unter dem Mikroskop (Reinsch) 56.

Kinderbiskuit, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Kindermehl, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Kindernahrung, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Kitt für Leitungsröhren 784.
Klee, Veränderung beim Aufbewahren in Silo (Lechartier) 25.
Knallquecksilber (Carstanjen und Ehrenberg) 345.
Knochenkohle, Bestimm. des Schwefelcalciums (Schaare) 826.
Kobalt, elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233.
Kobaltammoniumverbindungen (Vortmann) 706.
Kobaltsulfat (Vortmann) 706.
Körper, schwer verbrennliche (Demel) 409.
Kohäsion wässeriger Chlorzinklösungen (Sreznevsky) 5.
Kohle, beschleunigte Verbrennung (Johanson) 520. — Oxydationsprodd. durch Elektrolyse (Millot) 329. — reine, zur elektrischen Beleuchtung (Jacquelain) 339.
Kolehydrat aus dem Kohlenstoff des Gufseisens (Zabudsky) 482.
Kohlehydrate, Verbb. mit Alkalien (Pfeiffer und Tollens) 170. — des Fucus amylaceus (Greenish) 482.
Kohlenoxyd, Assimilation durch Pflanzen (Just) 642. — Berechnung aus der Verbrennung (v. Jüptner) 822. — Bestimm. mit der Bunte'schen Gasbürette (v. Jüptner) 822. — Explosion mit Sauersoff, Einflufs des Wasserdampfes (Dixon) 747. 748. — Oxydation durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff (Traube) 776. — unvollkommene Verbrennung (Bötsch) 193. — Verbindung mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen (Dixon) 354. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Kohlenproduktion Frankreichs 1880. u. 1881. 479.
Kohlensäure, Bestimm in alkalischen Carbonaten (Lunge) 57. — Bestimm. in der Luft (Müntz und Aubin) 554. — Bestimm. in Sodawasser (Stolba) 824. — Darst. aus Natriumsulfat und -dicarbonat (Williamson) 33. — Diffusion in Luft, Sauerstoff und Wasserstoff (v. Obermayer) 225. — flüssige, als Löschmittel (Raydt) 671. — flüssige, Explosion (Pfaundler) 613. — Löslichkeit in Wasser unter hohem Druck Wroblewsky) 449. — Reduktion durch Kohle (Rathke) 33. — Umwandlung in Formaldehyd in der Pflanze (Mori) 565. — Verb. mit Wasser (Wroblewsky) 148. — Verbrennungstemperatur und Dissociation (Mallard und Lechatelier) 129.
Kohlensäurederivate, Nomenklatur (Bernthsen) 140.
Kohlensäuregehalt der Luft (Dumas) 279; (Reiset; Müntz und Aubin) 554.
Kohlensäurehydrat (Cailletet und Bordet) 550. — Zusammensetzung (v. Wroblewsky) 137.
Kohlenstoff, Diffusion durch Eisen (Colson) 137. — Diffusion durch Porzellan (Violle) 137. — krystallisierter (Mactear) 607. — neue Verb. mit Schwefel und Brom (Hell und Urech) 339.
Kohlenstoffoxychlorid, Bildung und Chloroform (Regnault und Roux) 345.
Kohlenstoffoxysulfid, physikalische Eigenschaften (Islovay) 340. — Umwandlung in Harnstoff und Schwefelharnstoff (Berthelot) 333.
Kohlenstofftetrachlorid, Verbb. mit Chlorwasserstoff und anderen Halogenverbb. (Seamon) 776.
Kohlenstofftetrachloridacetongemisch, Einw. fester ätzender Alkalien (Willgerodt) 49.
Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Atkinson und Yoshida) 184.
Kohlenwasserstoffe, aromatische, Synthese (Goldschmidt) 636. — Berechnung aus der Verbrennung (v. Jüptner) 821. — der Acetylenreihe, Hydratation (Kutscheroff 113. — der Formel $(C_5H_8)_n$ (Tilden) 658. Einw. von Ozon (Macquenne) 329. — Synthese (Goldschmidt) 357. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 744. — Zersetzung durch Chloraluminium (Friedel und Crafts) 163. — zweiwertige, Metallverbb. (Sakurai) 51. 629.
Kolanufs, Zusammens. (Schlagdenhauffen 381.
Kollagene Stoffe, Zers. (Fischer, M.) 796.
Kolophonium, Destillationsprod. (Renard) 301. 502. 725.
Kolorimeter, einfaches (Hager) 422.
Komensäure (Reibstein) 119.
Kompressionspumpe für Gase (Cailletet) 431. — Darst. (Chemische Fabrik Eisenbüttel 16. — Zusammens. (Stolba) 538.
Konstitution der chemischen Verbb. (Odling) 197. — chemische, Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften (Brühl) 202.
Kopallack, Darst. (Duroux) 48.
Korksäure, Bromsubstitutionsprod. (Gantter und Hell) 203. — zweibasische, Bildung bei der Destillation der rohen Fettsäuren (Cahours und Demarçay) 292.
Kraftgries, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Kreatinin, Verh. zu Kupferoxyd und Kali (Müller, W.) 521.
Kreatinine, Verbb. aus der Gruppe ders. (Duvillier) 633.
Kreideformation, böhmische, geochemische Verhältnisse (Stocklasa) 819.
Kreosot aus Buchenholzteer (Hartmann und Hauers) 663.
Kresol, Darst. aus Harn (Tappeiner) 403.
p-Kresol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156.
Kresolaurin (Nencki) 486.
Kresole, Nitroderivate (Nölting und v. Salis) 764.
p-Kresolphtaleïnanhydrid (Drewsen) 677.
Kresorcin, ein neues Homologes des Orcins (Knecht) 358.

Kresyläther,, nitrierte (Kayser, E.) 487.
Kritischer Zustand der Körper (Stoljetoff) 740. — (Zaioncewski) 769.
Kryolith, Zusammens. (Brandl) 406.
Kryolithgruppe Zusammens. der Mineralien ders. (Brandl) 643.
Krystallflächen, abnorme Entwickelung gewisser (Cloëz) 167.
Krystallisation (Brügelmann) 522.
Krystallisationsversuche als Beispiele für Berthollet's Lehre von der Verwandtschaft (Brügelmann) 527.
Krystallographische Untersuchung der Salze organischer Ammoniakderivate (Hjortdahl) 476.
Krystallüberwachsungen (Kopp) 817.
Kuhmilch, freie Fettsäuren in frischer (Arnold) 530.
Kunstwein, Untersuchung (Kayser, R.) 234.
Kupfer, Abscheidung (Roessler) 543. — arsenhaltiges, Reinigung (Garnier, J.) 263. — Bestimm. des Arsens (Sexton) 604. — elektrolytische Bestimm. (Mackintosh) 59. — elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233. — Gewinn. (Macay) 607. — metallisches, Darst. für die Elementaranalyse (Weyl) 519. — sogenanntes allotropisches (Mackintosh) 59. — spezifisches Gewicht im festen u. flüssigen Zustande (Roberts und Wrightson) 149. — volumetrische Bestimm. (Casamajor) 520. — Vorkommen in Grofsbritannien 303.
Kupferacetat, Zers. bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165; Tommasi) 787.
Kupferchlorid, Zers. durch Kupfer (Gladstone und Tribe) 20.
Kupferextraktion 684.
Kupferoxyd, Einw. des Ammoniaks (Maumené) 619.
Kupferoxydhydrat, Stabilität (Tommasi) 286.
Kupferoxydul, Nachweis neben Kupferoxyd und anderen Metalloxyden (Orlowski) 519.
Kupfersulfat, (Steimann) 706. — entwässertes, Auflösung in Methylalkohol (Klepl) 619.
Kupfersulfid, Darst. (Stolba) 751. — neues (Page) 819.

Labessenz, Darst. aus frischem Labmagen (Nessler) 590.
Labferment, Wirkung (Mayer, A.) 249.
Laboratorien, hygieinische Mängel (Bing) 602.
Lack, elastischer (Marquardt) 607.
Lackmus, Farbstoff dess. (Richter, M.) 408.
Lactonbildung (Hjelt) 356.
Lactone, Siedepunkt (Hjelt) 356.
Lactonsäure, Verh. zu alkalischer Kupferlösung (Kiliani) 51.
Lanthan, Atomgewicht dess. (Brauner) 151.
Lasurstein, Ursache der Färbung (Ross) 643.
Laurus camphora, Zusammens. (Sacc) 529.
Lavastrom vom Ätna, Zusammens. verschiedener Schichten (Ricciardi) 644.
Laxmannit (De Kokscharoff und Des Cloizeaux) 405.
Lazulith, Ursache der Färbung (Ross) 643.
Leber, Eisengehalt (Stahel) 46.
Leberthran, Gegenwart von Phosphor und Jod (Carles) 247.
Leder, Schwarzfärben (Sörensen) 687.
Legierungen, Bildung durch Druck (Spring) 380. — alte, Zusammens. (Flight) 344. — unoxydierbare (de Villiers) 720.
Leguminose, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Leichenalkaloide, (Dragendorff) 732.
Leim, Einw. von Salzsäure (Fischer M.) 796.
Leimgallerte, Benutzung zur Dialyse (Woodcock) 521.
Leinengewebe zu verzinnen 639.
Leitungsfähigkeit, galvanische, der Metalle (Sluginoff) 17.
Leitungswasser, Agramer (Janecek) 819.
Leuchtgas, Bestimm. des Schwefels (Knublauch) 603. — Einw. von Ozon (Maquenne) 829. — Explosionsgefahr (Mallard) 268.
Leuchtgasbereitung, Neuerungen (Kromschröder) 607.
Licari Kanali (Morin) 396.
Lichtdruck (Kavcic) 268.
Lichtstärkemessungsapparat (Hänlein) 692.
Linksäpfelsäure, zur Kenntnis ders. (Anschütz) 203.
Liquor Aluminii acetici (Poleck; Vulpius) 507. — Stibii chlorati, (Reichardt, E.) 251.
Lithion, Vorkommen im toten Meer Dieulafait) 518.
Lithium, Nachweis und Bestimm. in den Mineralwässern von Vichy (Mallat) 644.
Lithiumcarbonat, Darst. (Stolba) 150.
Lithiumphosphat (Rammelsberg) 450.
Lithiumsilicate (Hautefeuille und Margottet) 185.
Löschpapier 622.
Löslichkeit, Einfl. des Aggregatzustandes (Alexejeff, V.) 739. — gegenseitige, der Flüssigkeiten 763.
Lösungen, Konstitution (Krüss) 516. — übersättigte (Thomson und Bloxam) 739.
Lösungswärme einiger Gemenge (Chroustchoff) 611.
Lötrohr mit kontinuierlichem Luftstrome (Koppe) 238.
Lötrohrprobieren, Anwendung von Aluminiumblech (Ross) 54.
Lophin, Konstitution (Japp und Robinson) 487. - (Japp und Robinson; Radziszewski) 677.
Luft, genaue und rasche Analyse (Morley) 54. — Kohlensäuregehalt (Dumas) 279. — Kohlensäuregehalt, (Reiset; Müntz und Aubin) 554.
Lufttension in transpirierenden Pflanzen (Boehm, J.) 106.
Luftthermometer (Cooke) 104; (Pettersson) 428. — für Vorlesungszwecke (Lermon-

toff) 22. — Vergleichung mit dem Quecksilberthermometer (Grunmach) 226.
Lupinin, Einw. von Natrium (Baumert) 395. — salzsaures, aus Lupinenrückständen (Baumert) 802.
β-Lutidin, Bildung, Eigenschaften (Williams) 114. — Bildung aus Brucin (de Koninck, O.) 630. — Einw. von Chloressigsäure (Pictet) 630. — Einw. von Chlor (Williams) 115. — Einw. von Natrium (Williams) 114. — Verb. mit Silbernitrat (Williams) 115. — Verb. mit Uranylchlorid (Williams) 115. — Verb. mit Uranylsulfat (Williams) 115.
Lutorcin (Vogt und Henninger) 357.
Lymphatische Cyste aus dem Hühnereileiter, Analyse (Karwowsky) 41.

Magenmikrozymen, verdauende Wirkung (Béchamp) 305. — und das Pepsin (Béchamp) 311.
Magensaft, wirksame Substanzen dess. (Chapoteaut) 566.
Magenverdauung (Kietz) 46. — Einw. des Alkohols (Buchner) 249. — Ferment ders. (Gautier) 305; (Duclaux) 306. — Prod. ders. (Béchamp, J.; Tanret) 312.
Magnesia, Fabrikation (Twynam) 720. — Gewinn. aus calciniertem Dolomit (Prosper Closson) 16. — kaustische Darst. aus Chlormagnesium, (Ramdohr) 640. — rascher Nachweis in Kalksteinen und Wässern (Stolba) 417.
Magnesia alba (Kraut) 451.
Magnesium, (Oxychloride dess. (André) 218.
Magnesiumacetat (Kubel) 356.
Magnesiumsulfocarbonat (Taylor) 614.
Magnetelektrische Maschinen, Anwendung in der Metallurgie (Meidinger) 238.
Mais, Veränderung beim Aufbewahren im Silo (Lechartier) 25.
Malagawein, Bodensatz (Fragner) 478.
Maleïnsäure (Perkin) 37. 51. 168. — Ätherifizierung (Menschutkin) 51. — Bildung aus Fumarsäure (Pictet) 51. — geometrische Formeln (Le Bel) 332.
Malonsäureester, Synthesen mittelst dess. (Conrad, Bischoff und Guthzeit) 759.
Maltoleguminose, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Maltose (Meissl, E.) 170. — Eigenschaften (Herzfeld) 761.
Malz, Bildung aus Gerste (Mills und Pettigrew) 72.
Malzen der Gerste (Mills und Pettigrew) 266.
Malzextrakt, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Mandelsäure, rechtsdrehende, Darst. aus inaktiver Mandelsäure (Lewkowitsch) 678.
Mangan, Atomgewicht (Dewar und Scott) 153. — Auftreten an der Oberfläche der Gesteine (Boussingault) 644. — elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233. — höhere Oxyde (Veley) 153. 229. — kolorimetrische Bestimm. (Ledebur) 733. — Oxyde dess. (Dunn) 418.
Manganerze, Auflösung in Salzsäure (Muir) 23.
Manganhochöfen, Theorie ders. (Ledebur) 239.
Manganmineral, neues (Iles) 406.
Manganacetat, Zers. bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165.
Manganosalze, basische, (Gorgeu) 617.
Manganosubnitrat (Gorgeu) 453.
Manganosubsulfat (Gorgeu) 452.
Manganoxychlorür (Gorgeu) 453.
Manganoxyd, Vorkommen in den Yoredalefelsen von Cast Cheshire (Woodward) 517.
Mangansalze, Einw. von Ozon (Maquenne) 284.
Mangansuperoxyd, Auflösung in Salzsäure (Muir) 23. — Einw. auf Halogenmetalle bei Gegenwart von Essigsäure (Müller, C. L. und Kircher) 354.
Mannit, Nitrierung (Sokoloff) 113. — trockne Destillation im Vakuum (Fauconnier) 164.
Martinprozefs (Kupelwieser) 569. — mit Erzen (Ehrenwerth, v.) 830.
Masse, Einflufs auf chemische Umsetzungen (Morris) 582.
Mattgold, Reinigen 367.
Mehl, mikroskopische Untersuchung (Steenbuch) 60.
Mehlkleister, neuer Farbstoff (Boisbaudran, Lecoq de) 380.
Melasse, Darst von Strontianzucker (Scheibler) 265.
Melassekalk, Darst. (Pieper) 639.
Melassengallerte (Neumann) 12.
Melassenosmose (Schiller) 830.
Mellithogen, Synthese durch Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 162.
Mellithsäure, Bildung durch Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 470. 753.
Mellogen, Bildung durch Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 162. 753.
Memecylon tinctorium, Analyse der Blätter (Dragendorff) 382.
Menthen (Atkinson und Yoshida) 184.
Menthol (Atkinson und Yoshida) 184. — Ätherifikation (Menschutkin) 794. — Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Menthon (Atkinson und Yoshida) 184.
Mesaconsäure (Strecker) 659. — Ätherifizierung (Menschutkin) 51. — zur Kenntnis derselben (Anschütz) 203.
Mesaconsäureäthyläther (Perkin) 37. 51. 168. — Molekularrefraktion (Brühl) 225.
Mesidin (Eisenberg) 361.
Mesitylen, Methylierung mit Methyl- und Aluminiumchlorid (Jacobsen) 69.
Mesitylenphtalolylsäure (Gresly und Meyer, F.) 359.
Mesityloxyd, Bildung (Beilstein und Wiegand) 169. — aus Aceton (Louise) 760.
Mesorcin (Knecht) 664.
Mesoxalmonochlorhydrin (Henry) 787.
Metalbumin (Hammarsten) 402.

Metaldehyd (Hanriot und Oeconomidès) 295.
Metalle, Abscheidung und Bestimm. durch Elektrolyse (Francken) 645. — elektrolytische Bestimm. (Riche) 419. — galvanische Leitungsfähigkeit (Sluginoff) 17. — mafsanalytische Bestimm. und Trennung (Haswell) 645. — Molekularstruktur (Kalischer) 354. — spezifisches Gewicht im festen und flüssigen Zustand (Roberts und Wrightson) 149. — Überziehen mit Schwefelblei (Reynolds) 640. — Verdampfung im Vakuum (Demarçay) 616. — Verwandtschaft zum Sauerstoff (Müller-Erzbach) 200.
Metallgifte, Wirkung (Merti und Luchsinger) 718.
Metalllegierungen, alte, Analyse (Flight) 287.
Metalloide, Spektren (Monckhoven, van) 657.
Metallsalze, Bildung und Zersetzung durch das gleiche Metall (Gladstone und Tribe) 20.
Metaoxybenzoësäure, Ätherifikation (Menschutkin) 791.
Metatoluylsäure, Derivate (Jacobsen) 71.
Meteoreisen, vermeintliches, von Augusta Co. (Seamon) 820.
Meteorit aus La Plata (Websky) 518. — von Estherville (Meunier) 644.
Meteorite, künstliche Darst. (Fouqué und Levy) 188. — von Japan (Divers) 518.
Meteorwässer, Stickstoffverbindungen darin (Stoklasa) 820.
Methämoglobin (Hoppe-Seyler) 244.
Methakrylsäure, Molekularrefraktion (Brühl) 225. — Bromadditionsprodukte (Kolbe, C.) 563.
Methan, aromatische Derivate desselben (Meldola) 301. 497. — Berechnung aus der Verbrennung (Jüptner, v.) 821. — Einw. von Ozon (Maquenne) 329.
Methenyldiphenylamidin neue Bildungsweise (Lellmann) 72.
Methenyltricarbonsäureester (Conrad und Guthzeit) 760.
Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie (Pettersson) 82.
Methoxychinolin (Bedall und Fischer) 53.
Methoxychinolintetrahydrür (Bedall und Fischer) 53.
Methyläthylacetylen (Tilden) 659.
Methyläthylessigsäure im ätherischen Öl der Früchte von Angelica Archangelica (Müller, R.) 122. — Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 793.
Methylalkohol, Darst. aus Glycerin (Loebisch und Looss) 166.
Methylalloxantin (Andreasch) 634.
Methylamido-α-Butyrocyamidin (Duvillier) 633.
Methylamidoisovalerocyamidin (Duvillier) 633.
Methylamin, Verb. mit Jodwismut (Kraut und Haberland) 181.
Methylanthrachinon und Derivate (Börnstein) 802.
Methylarbutin (Schiff) 802.
Methylcrotonylen (Tilden) 659.
Methyldibrompyridylammoniumchlorid (Gerichten, v.) 10.
Methylenchlorid, englisches (Traub) 812.
Methylenjodid, Verb. mit Quecksilberjodid (Sakurai) 52.
Methyljodid in Acetonlösungen, Einw. fester ätzender Alkalien (Willgerodt) 49. — Einw. auf Benzol bei Gegenwart von Jod (Preis und Rayman) 785. — Quecksilberjodid (Sakurai) 52.
Methylnoropiansäure (Prinz) 116.
Methylphenanthoridin, Bildung (Etard) 798.
m-Methylpropylbenzol in der kaukasischen Naphta (Markownikoff und Ogloblin; Mendelejeff) 754.
Methylsalicylsäure, Ätherifikation (Menschutkin) 791.
Mikroorganismen, Leben derselben (Wassilieff) 243.
Mikrozymen der Magendrüsen und deren Verdauungsvermögen (Béchamp, A.) 308. — als Ursache der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch animalische und vegetabilische Gewebe (Béchamp, A.) 563.
Milch, Bestimm. des Fettes (Soxhlet) 533. — der Frauen, chemische Zusammensetzung (Krauch) 247. — fadenziehende (Schmidt-Mühlheim) 566. — kondensierte Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538. — konservierte, Veränderungen (Loew) 734. — polizeiliche Kontrolle (Preusse) 287. — Untersuchung (Janke) 13. 27. — zur Kenntnis derselben (L. Hermann) 403.
Milchsäure, Ätherifikation (Menschutkin) 203. 789. — Darst. (Kiliani, H.) 202. 356. 470.
Milchzucker, Nitrierung (Sokoloff) 170. — Salpetersäureäther desselben (Ge, G. 707.
Milz, Eisengehalt (Stahel) 46.
Mimetesit (Massie) 819.
Mineral, neues (König, A.) 516. — neues, aus Colorado (Clarke und Perry) 644.
Mineralien, mechanische Trennung (Doelter) 603.
Mineralwasser von Adelholzen in Oberbayern (R. Kayser) 408. — von Apatovac in Kroatien (Ludwig) 518. — der Barzumquelle von Barèges (Filhol) 187. — von Beserow (Karcewsky) 186. — der Buxtonquelle (Thresh) 408. 820. — von Kammin (Bensemann) 186. — der Solfatare von Puzzuoli (de Luca) 188. — des Oberbrunnens zu Salzbrunn (Fresenius) 517. — von Schinznach (Oberlin und Schlagdenhauffen) 407. — Seon in Oberbayern) (Egger) 187.
Mineralwässer von Vidy, Nachweisung und Bestimm. von Lithium (Mallat) 644. — aus Yorkshire (Thorpe) 186.
Molekularrefraktion, Abhängigkeit von der chemischen Konstitution (Schröder) 88. — flüssige organische Verbb. (Landolt) 356. 584. — Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammens. (Schröder) 370. 436.

Molekularstruktur der Kohlenstoffverbb., Beziehung zu deren Absorptionsspektren (Hartley) 193.
Molekularvolum (Ramsay) 370. — Beziehungen zur Atomverkettung (Schiff, R.) 470.
Molybdän, Verhalten vor dem Lötrohr (Ross) 54.
Molybdänoxyd, Beständigkeit in Beziehung zu den Atomgewichten (Zimmermann) 617.
Molybdänsäure, Giftigkeit (Merti und Luchsinger) 718. — Hydrat (Preis und Rayman) 774.
Molybdänsäurelösung, Anwendung und Darst. (Fresenius) 408. — Darst. und Gebrauch (Kupfferschläger) 138.
Molybdänverbindungen, Reduktion (Pfordten, v. d.) 706.
Monazit (Hartley) 151; (Dunnington) 643; (Penfield) 817; (Dana) 817.
Morphin (Gerichten, v.; Schrötter) 724. 802. — Bestimm. im Opium (Portes und Langlois) 60. — komplexe Funktion und seine Umwandlung in Pikrinsäure (Chastaing) 179. — zur Kenntnis dess. (Gerichten, v., und Schrötter, H.) 180.
Morphinharn, Erkennung (Hager) 590.
Morphinsulfat, Löslichkeit (Power) 723.
Moschus, Desodoration (Wiesenthal) 639.
Most, Untersuchung (Kayser, R.) 234.
Mostanalyse (Ulbricht) 236.
Moste, Klärung (Jean) 538.
Mucin von Helix pomatia (Landwehr) 243.
Mucobromsäure, Einw. von salpetrigsaurem Kali (Hill und Sanger) 757.
Mühlsteine, künstliche (Steuer) 688.
Münzen, alte, Analyse (Flight) 287.
Muscovade, Raffinieren (Gawalowski, Frabitsch und Teichmann) 591.
Muskel, saure Reaktion des thätigen (Weyl und Zeitler) 596.
Muskelstarre, Entstehungsweise (Catherine Schipiloff) 403.
Muskeltetanus (Weyl und Zeitler) 596.
Myronsäure, Verbreitung in den Samen von Brassica napus und Brassica rapa (Ritthausen) 122.

Nahrungsmittel für Kranke und Kinder, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538. — Liebe's, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Naphta, kaukasische (Markownikoff und Ogloblin; Mendelejeff) 754.
α-Naphtachinonäthylanilid (Elsbach) 802.
Naphtalenreihe, Substitutionsgesetze in ders. (Armstrong) 178.
Naphtalin, Einw. von Chloroform bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Hönig und Berger) 711. — Einw. von Jod bei hoher Temperatur (Bleunard und Vrau) 364. — Konstitution (Claus) 662. — krystallinische Molekularverbb. mit Antimontrichlorid (Smith und Davis) 802. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745. — Zers. durch Chloraluminium (Friedel und Crafts) 163.
Naphtalindisulfonsäure, dritte isomere (Armstrong und Graham) 119.
Naphtalinreihe, zur Kenntnis ders. (Gräf) 499.
Naphtalintetrasulfosäure (Senhofer) 363.
Naphtochinon, Verbb. mit Toluidin und Äthylanilin (Elsbach) 363.
β-Naphtochinon (Groves) 713. — Entstehung und Konstitution (Liebermann und Jacobson) 258.
Naphtol, Einw. von P_2O_5 (Dianin) 762. — Nachweis in tierischen Flüssigkeiten und Organen (Lustgarten) 727. — Umwandlung in amidierte Naphtaline (Calm) 363.
α-Naphtol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156. — Einw. von Essigäther (Wittenberg) 665.
β-Naphtol, Einw. auf Ammoniumacetat (Calm) 71. — Einw. des Broms (Rousseau) 711. — Substitutionsprodd. (Armstrong und Graham) 119. — zweiatomiger Alkohol dess. (Rousseau) 178.
β-Naphtolaldehyd (Kauffmann) 363.
β-Naphtoldisulfosäure (Griess) 119.
Naphtole, Bildung der Alkyläther (Liebermann und Hagen) 713. — Umwandlung in Monamine 735.
α-Naphtolsulfonsäure, Einw. von Phosphorpentachlorid (Claus und Öhler) 363.
β-Naphtolsulfonsäure (Armstrong und Graham) 119.
β-Naphtylacetat (Armstrong und Graham) 119.
Naphtylschwefelsäure (Nietzki) 363.
β-Naphtylsulfat (Armstrong und Graham) 119.
Narceïn, Reaktion (Arnold) 647.
Natrium, glycerinborsaures, als Antisepticum (Le Bon) 569.
Natriumarseniat (Filhol und Senderens) 613.
Natriumcarbonat, Bestimm. (Lunge) 57.
Natriumdicarbonat, Bestimm. (Lunge) 57.
Natriumchlorid, Zers. durch Kohlensäure (Schulz, H.) 567.
Natriumdiäthylbetaoxybutyrat, Einw. von Phosphorpentachlorid (Burton) 344.
Natriumdicarbonat, Fabrikation (Pechiney) 639. — Calcination im Ammoniaksodaverfahren (Pechiney) 639.
Natriumglycerat, Einw. von Kohlenoxydgas (Löbisch und Looss) 166.
Natriumhyposulfitlösung, Konstanz (Pickering) 67.
Natriummenthol, Einw. des Cyans (Arth) 363.
Natriumnitrat, Zers. durch Thonerde (Lunge und Villavecchia) 262.
Natriumsalze, Zers. (Humfrey) 591.
Natriumsulfat, Zersetzbarkeit durch Calciumcarbonat (Lunge und Schoch) 263.
Natriumsulfatlösungen, Ausdehnungskoeffizient (Nicol) 739.
Natriumsulfocarbonat (Taylor) 614.
Natriumsulfocyanid, Bildungswärme (Joannis) 278. 677.
Natriumsulfostannat (Ditte) 750.
Natron, Bestimm. (Knop) 347. — Trennung von Kali und Bestimm. (Richardson) 417.

Natronsalpeter, Zers. durch Thonerde (Lunge und Villavecchia) 262.
Nephrite aus Pfahlbauten (Seubert und Link) 186.
Neurostearinsäure (Thudichum) 246.
Neutralfett, Bestimm. in Fettsäuregemengen (Gröger) 532.
Nichtzuckerstoffe, Wirkung auf alkalische Kupferlösung (Tucker) 266.
Nickel, Abscheidung kleiner Mengen bei Anwesenheit von Kobalt (Jorissen) 418. — elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233.
Nickelchlorür, Einw. von Schwefelwasserstoff Baubigny) 618.
Nickelgalvanoplastik)Boudreaux) 495.
Nickellegierungen, Fabrikation (Garnier) 591.
Nickelsalze, Einw. von Schwefelwasserstoff (Baubigny) 418.
Nickelsulfat, Einw. von Schwefelwasserstoff (Baubigny) 453. 466. 618.
Nickelsulfhydrat (Baubigny) 453.
Nicotin, Bestimm. im Tabak (Kissling) 252. — Vorkommen im Tabakrauch (Kissling) 558.
Nicotinsäure aus Pyridin (Fischer, O.) 219.
Niederschläge, Trennung von Flüssigkeit (Pechiney) 639.
Niobsäuremineral (Seamon) 818.
p-Nitranilin, Einw. von Schwefelkohlenstoff (Losanitsch) 361.
Nitranilsäure (Hermann) 294.
Nitrate, Gärung (Gayon und Dupetit) 804. — Reduktion in der Ackererde (Dehérain und Maquenne) 804.
Nitrile $C_nH_{2n+1}CN$ der höheren Fettsäuren (Krafft und Stauffer) 660.
Nitrite, Vorkommen im Speichel (Musgrave) 809.
Nitroacetessigäther, Zersetzungsprod. (Steiner) 660.
Nitroacetophenone, isomere (Gevekoht) 710.
Nitroacetyleugenol (Weselsky und Benedikt) 663.
Nitroäthan, Struktur (Kisel) 756.
Nitroanthrachinon, neues (Römer) 802.
Nitroanthrachinonsulfosäuren (Claus) 715.
Nitrobenzaldehyd (Gabriel und Meyer, R.) 119.
o-Nitrobenzaldehyd, Reduktion (Friedländer und Henriques) 220. 797.
p-Nitrobenzaldehyd (Fischer, O.) 71. — Darst. (Baeyer) 735.
m-Nitrobenzmetanitroparatoluidid (Schack u. Krische) 299.
Nitrobenzoësäure, chemischer Wert (Menschutkin) 793.
o-Nitrobenzonitril (Gabriel und Meyer, R.) 119.
m-Nitrobenzoylparamidonitrophenol (Morse; Güssefeld) 301.
m-Nitrobenzparatoluidid (Schack und Krische) 299.
p-Nitrobittermandelölgrün (Fischer, O.) 71.
Nitrobrenzcatechin (Weselsky und Benedikt) 663.
Nitrobromchinolin (La Coste) 802.
Nitrocellulose, Zusammens. (Vieille) 632.
p-Nitrochlorbenzol, Einw. einatomiger Alkohole und Kaliumhydroxyd (Willgerodt) 71. — Einw. von alkoholischen Kaliumhydroxydlösungen (Willgerodt) 359.
Nitrodibenzoyl-m-Phenylendiamin, Derivate (Ruhemann) 72.
o-Nitrodiphenyldiacetylen (Baeyer und Landsberg) 221.
m-Nitrodiphenylmethan (Becker) 710.
Nitroeugenol (Weselsky und Benedikt) 663.
Nitroglycerinsprengmittel, Analyse (Hess) 648.
Nitro-m-Kresole (Orth) 486.
Nitrometatoluylsäure (Remsen und Kuhara) 346.
Nitrometatoluylsäuren (Jacobsen) 71.
Nitrometaxylol, Verhalten zu oxydierenden Substanzen (Remsen und Kuhara) 346.
Nitromilchzucker (Sokoloff) 170.
Nitronaphtole, Konstitution (Worms) 802.
o-Nitrooxyphenylessigsäure, Verhalten gegen Reduktionsmittel (Thate) 360.
Nitrooxytoluylsäure (Mahon) 678.
p-Nitrophenoläther, Darst. (Willgerodt) 71.
o-Nitrophenolbenzoat (Stünkel) 301.
p-Nitrophenolbenzoat (Morse; Güssefeld) 300.
p-Nitrophenylessigsäure, Darst. (Gabriel) 71.
Nitroprodukte der Fettreihe, Struktur (Kisel) 756.
Nitropyren (Goldschmied) 40.
Nitropyroschleimsäure (Klinkhardt) 167.
Nitrosalicylanilid (Mensching) 300.
Nitrosoacetessigäther (Wleügel) 356.
Nitrosoaceton (Treadwell und Steiger) 356; (Ceresole) 475.
Nitrosobuttersäure (Wleügel) 356.
Nitrosokörper (Meyer, V.) 356.
Nitrosomethyl-o-Amidobenzol (Gabriel und Meyer, R.) 119.
Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol, Derivate (Gabriel und Meyer, R.) 119. — methyliertes (Gabriel und Meyer, R.) 119.
Nitrosooxindol (Gabriel und Meyer, R.) 119.
α-Nitrosopropionsäure, neue Bildungsweise (Meyer, V., und Janny) 626.
Nitrotoluidin, symmetrisches (Becker) 489.
Nitrovanillinsäure (Weselsky und Benedikt) 663.
Nitroxylol, symmetrisches, Oxydation (Wroblewsky) 357.
Nitrozimmtsäure, Derivate (Müller, C. L.) 491.
p-Nitrozimmtsäure, Abkömmlinge (Drewsen) 518. — Nitrierung (Friedländer) 119.
Normalparaffine, höhere (Krafft) 659.
Normalsäure, Darst. (Knublauch) 409.
Nucleïn, Vorkommen in den Schimmelpilzen und in der Hefe (Stutzer) 597.
Nucleïne, Zusammens. (Klinkenberg) 596.
Nupharin (Grüning) 642.
Nymphaeaceen, zur Chemie ders. (Grüning) 642.

Öfen, rotierende (Pease, Jones und Walsh) 639.

Öl von Licari Kanali (Morin) 396.
Öle, Reinigung (Combert) 16.
Öle, ätherische, Prüfung (Belohoubek) 521. — Behandlung für die Lack- und Firnissbereitung (Gray) 591.
Ölkuchen, Verdaulichkeit (Funke und Kreuzhage) 41.
Önanthamidobenzoësäure (Schiff) 9.
Önantholamidobenzoësäuredisulfit (Schiff) 40.
Önantholanilinanhydrodisulfit (Schiff) 40.
Önantholglykokolldisulfit (Schiff) 40.
Önantholleucindisulfit (Schiff) 40.
Önogallussäure, mafsanalytische Bestimm. (Jean) 521.
Önolin, Bestimm. im Wein (Jean) 60.
Önotannin, Bestimm. im Wein (Jean) 60.
Ofen zum Tempern von schmiedbarem Gufs (Nehse) 272.
Ofenfuttermaterialien, basische (Jungmann und Uelssmann) 751.
Oktylalkohol, normaler, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 154.
Oleum folior. Cinnamom. ceylan. (Schaer) 569.
Opal (Safranek) 817.
Opiansäure, Derivate und Konstitution (Wegscheider) 715. — Einw. oxydierender Substanzen (Prinz) 116.
Opium, Bestimm. des Morphins (Portes und Langlois) 60. — bulgarisches (Teegarten) 812.
Orange No. 3. als Reagens (Joly) 281.
Orcin, Einw. von schmelzendem Ätznatron (Barth und Schreder) 664. — neues Isomeres (Knecht) 357. — praktisch mögliche Darst. (Neville und Winther) 796.
Orcinaurin (Nencki) 486.
Organische Elementarformen, künstliche Darst. (Monnier und Vogt) 241.
Orthit (Dunnigton) 643. — ein mit demselben zusammen vorkommendes Mineral (Seamon) 819.
Orthoklas, Verwitterungsprozefs (Stoklasa) 11
Osmylditetramin (Gibbs) 229.
Oxäthylaldehydin (Würtz) 588.
Oxäthylchinolin (Würtz) 589.
Oxaline (Wallach) 356.
Oxalsäure, Darst. aus Paraffinöl (Galletly und Thomson) 50. — Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 162. — reduzierende Wirkung (Councler und Schröder) 648. — synthetische (Merz und Weith) 627.
Oxoktenol (Butlerow) 755.
Oxoktylsäure (Butlerow) 755.
Oxanthrachinon, Reduktion (Liebermann) 499.
m-Oxybenzaldehyd (Ludwig und Tiemann) 797.
Oxyazobenzol, Salzsäuren (Limpricht) 486. — Umwandlung in Azoxybenzol (Wallach und Kiepenheuer) 70.
p-Oxybenzoësäure, Anhydride (Klepl) 677. — Ätherifikation (Menschutkin) 791.
m-Oxybenzoësaurer Kalk, Verh. bei der trocknen Destillation (Goldschmied und Herzig) 360.
p-Oxybenzoësaurer Kalk, Verh. bei der trocknen Destillation (Goldschmid und Herzig) 360.
o-Oxybenzylenamidobenzoësäure (Schiff) 9.
γ-Oxybuttersäure aus Trimethylenalkohol (Frühling) 627. — normale (Saytzeff) 36. 166.
Oxycampher aus β-Dibromcampher, Einw. von Salpetersäure (Kachler und Spitzer) 802.
α-Oxychinolin (Bedall und O. Fischer) 357.
Oxychinoline (Fischer, O.) 802. — Darst. (Skraup) 631.
Oxydation im Tierkörper (Schmiedeberg) 598. — physiologische (Nencki und Sieber) 600; (Radziszewski) 803.
β-Oxydinaphtylen, Darst. (Dianin) 762.
α-Oxyglutarsäure, Vorkommen in der Melasse (Lippmann, v.) 472.
Oxykomenaminsäure (Reibstein) 120.
Oxykomensäure (Reibstein) 120.
Oxymandelsäure, Darst. aus Harn (Tappeiner) 403.
Oxymethylen (Tollens) 660. — aus Methylalkohol (Kablukoff) 757.
Oxymyristinsäure im ätherischen Öl der Früchte von Angelica Archangelica (Müller, R.) 122.
Oxyphenylessigsäure, Darst. aus Harn (Tappeiner) 403.
Oxypropylmalonsäure und dessen Lacton (Hjelt) 356.
Oxypropyltoluidin (Morley) 221.
Oxyphtalsäuren (Jacobsen) 71.
Oxysäuren, Nachweisung und Darst. aus Harn (Baumann) 403.
p-Oxy-m-Toluylsäure (Mahon) 678.
Oxytoluylsäuren (Jacobsen) 71.
Ozon (Traube) 227. — Absorptionsspektrum (Chappuis) 323. — Bildung (Koppel) 705. — Bildung durch das elektrische Effluvium (Hautefeuille und Chappuis) 280. — Darst. (Mailfert) 353. — Einw. auf Mangansalze (Maquenne) 284. — Einw. auf organische Substanzen, metallische Oxyde und Sulfide und auf Salze (Mailfert) 337. — Ein. auf Schwefel, Selen, Tellur, Metallsulfide, Sumpfgas, Äthylen, Acetylen, Amylen, Benzol und Toluol (Mailfert) 353. — thermetische Untersuchung (Mulder und Meulen, van der) 391. — Umwandlung in Sauerstoff durch Hitze (Remsen) 609. — Verflüssigung (Hautefeuille und Chappuis) 441. — Verh. gegen Blut (Binz) 810.

Pachnolith, Zusammensetzung (Brandl) 406.
Palladium, Anwendbarkeit zur Absorption von Wasserstoff in geschlossenen Röhren (Schirikoff) 821. — Eigenschaften (Wilm) 23. — Gewinnung und Reinigung (Wilm) 153.
Palladiumgold, gediegenes (Seamon) 819.
Palladiumverbindungen, Bildungswärme (Joannis) 582.
Pankreas, Albuminosen desselben (Béchamp, J.) 395.

Pankreasferment, chemische Natur (Loew; Hüfner) 399.
Pankreasverdauung (Duclaux) 307. — Produkte derselben (Béchamp, J.; Tanret) 312.
Papaïn, chemischer Natur (Loew; Würtz) 399.
Papayotinum (Geissler, E.) 575.
Papier zu verzinnen 639.
Papierfilter, Pulverisieren (Müller, A.) 408.
Paracholesterin (Hesse, O.) 393.
Paraconin (Schiff) 119.
Paraglobulin vom Hund (Salvioli) 409.
Paralbumin (Hammarsten) 402.
Paraldehyd, Bildung (Ljubavin) 39. — Giftigkeit (Brockhaus) 669.
Parvolin (Koninck, O. de) 169.
Patinabildung (Weber, R.) 571.
Pentachlornaphtalin, Oxydation (Claus und Spruck) 711.
Pentathionsäure (Smith und Takamatsu) 444. — Einw. von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kaliumhydrat (Lewes) 338. 481. — Nichtexistenz (Spring) 610.
Pepsin, unlösliche Modifikation (Gautier) 404.
Pepsinverdauung, Verh. des Elastins (Horbaczewski) 601.
Pepton, Verbreitung im Tierkörper (Hofmeister) 249. — Verh. in der Magenschleimhaut (Hofmeister) 250.
Pereirorinde, Alkaloide (Dragendorff) 732.
Peridot, künstlicher (Meunier) 12.
Persulfocyansäure, quantitative Umsetzung mit Cyankalium (Steiner) 660.
Perubalsam, Untersuchung auf Verfälschungen (Schlickum) 731.
Petroleum, abnormes Resultat bei der Analyse dess. (Schützenberger) 129. — amerikanisches und kaukasisches, Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe (Gustavson) 49. — aus Baku (Mendelejeff) 35. 786. — Bestimm. des Entflammungspunktes (Liebermann) 731. — Explosionen (Weber, R.) 12. — festes (Johanson) 74. — kaukasisches, Sulfosäuren darin (Markownikoff) 163. — zulässiger Entflammungspunkt (Liebermann) 731.
Petroleumkoks (Lidoff) 830.
Petroleumprüfungsapparat, Abel'scher 693.
Pfefferminzcampher (Atkinson und Yoshida) 184.
Pflanzen, Vorkommen von Ammoniak (Pellet) 41. — Wachstum in durch Regen abgeschwemmtem Boden (Prevost) 72.
Pflanzenassimilation, erste Producte ders. (Mori) 565.
Pflanzenauszüge, wässerige, Gelatinieren (Peltz) 607.
Pflanzenbestandteile, stickstoffhaltige (Schulze, E.) 89.
Pflanzenfermente, Einflufs verschiedener Substanzen (Detmer) 46.
Pflanzengewebe, chemische Untersuchungen (Fremy und Urbain) 72. 243.
Pflanzenzellen, Einflufs von verschiedenen Substanzen (Detmer) 46.
Phenacit (Cross und Hillebrand) 817.
Phenakit, Vorkommen in der Schweiz (Websky) 185.
Phenanthrenchinon, Einw. von Aldehyden mit Ammoniak (Japp und Streatfield) 391. — Einw. von Aceton (Japp und Streatfield) 392. 499.
Phenol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156. — Bildungsstätten im Darmkanal der Pflanzenfresser (Tappeiner) 72. — Darst. aus Benzol (Kingzett) 8. — Einw. von Acetamid (Baubigny) 761. — Einw. alkalischer Hypochlorite (Chandelon) 763. — Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 162. — Löslichkeit (Alexejeff, V.) 764. — Oxydation (Dianin) 796. — Verb. mit Kohlensäure (Klepl; Kolbe) 662. 663. — Verb. mit Schwefligsäureanhydrid (Meyer, L. und Hölzer) 662. — volumetrische Bestimm. (Chandelon) 730; (Giacosa) 235.
Phenole, Darst. und Nachweis aus Harn Baumann) 403. — Darstellungsmethode der Säureäther ders. (Rasinski) 665. — Einw. von Acetessigäther bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (Wittenberg) 665. — Einw. von Aceton (Wittenberg) 665. — homologe, Synthese ders. (Liebmann) 220. — Kondensationsprodd. mit Essigsäure (Rasinski) 665. — Überführung in Diphenole im Wege der Oxydation (Dianin) 762. — Verbb. mit Phtalsäure (Baeyer, A.) 677.
Phenolhydrat, Darst. (Alexejeff, V.) 486.
Phenolphtaleïnanhydrid (Baeyer) 677.
Phenolsäuren, Ätherifikation (Menschutkin) 791.
Phenylacetamid, Bildung (Baubigny) 761.
Phenylacetylen, Synthese mittels dess. (Baeyer und Landsberg) 221.
Phenylamidodiphenylmethan (Meldola) 301.
Phenylamidopropionsäure aus Lupinenkeimlingen (Schulze, E.) 89.
Phenyl-α-Amidopropionsäure (Erlenmeyer und Lipp) 359.
Phenylanilidoessigsäure, ihr Amid und Nitril (Tiemann und Piest) 797.
Phenylarsensulfide (Schulte) 708.
Phenylborchlorid (Michaelis und Becker) 220.
Phenylboroxyd (Michaelis und Becker) 220.
Phenylborsäure (Michaelis und Becker) 220.
Phenylborsäureäthyläther (Michaelis und Becker) 220.
Phenylendiamin, Einw. von Chloressigsäureäther (Zimmermann, J.) 361.
m-Phenylendiamin, Derivate (Ruhemann) 72.
Phenylenthioharnstoffe (Lellmann) 708.
Phenylessigsäure (Gabriel) 359. 797. — Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 792.
Phenylkakodyl (Michaelis und Schulte) 708.
Phenylketon, Bildung (Gladstone und Tribe) 53.
Phenylmercaptursäure (Baumann) 724.
Phenylnaphtalin (Smith und Takamatsu) 40. 178.

Phenylpropinsäure, Ätherifikationsgeschw. (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 792.
Phenylpropylketon, synthet. Darst. (Burcker) 222.
Phenylsenföl, Einw. auf Nitranilin (Losanitsch) 172. — Einw. von kohlensaurem Guanidin (Bamberger) 118. — Verbb. mit Säureamiden (Bamberger) 72.
Phenylsulfocarbizin (Fischer, E. und Besthorn) 680.
Phenylsulfosemicarbazid (Fischer, E. und Besthorn) 680.
Phenylsulfurethan (Bamberger) 708.
Phenyltribrompropionsäure, Zersetzung durch Wasser (Kinnicutt) 708.
Phenylxanthogenamid, Bildung (Bamberger) 708.
Phloroglucin, Absorption von Sauerstoff in alkalischer Lösung (Weyl und Goth) 70. — Bildung aus Orcin (Barth und Schreder) 664.
Phoron aus Aceton (Louise) 760. — aus Glycerin (Schulze, E.) 202.
Phosphate neutrale, Verh. zu Lackmus (Filhol und Senderens) 283.
Phosphenylchlorid, Homologe ders. (Michaelis und Paneck) 491.
Phosphine, aromatische, tertiäre, Verbb. mit Schwefelkohlenstoff (Czimatis) 708.
Phosphomolybdate (Gibbs) 231. 344.
Phosphoniumhydrat (Cailletet und Bordet) 549.
Phosphor, Best. im Eisen (Smith) 409. — Bestimm. in Eisen und Stahl (Agthe) 605. — Oxydation (Corne) 611. — schwarzer (Thenard; Pictet) 613.
Phosphorescenz (Corne) 611.
Phosphorjodide, Äquivalent (Troost) 579.
Phosphoroxyjodid (Burton) 67.
Phosphorpentasulfid (Goldschmidt) 339.
Phosphorsäure, Bestimm. 57. 316 (Mohr) 410. — Bestimm. (v. d. Pfordten) 823. — Bestimm, als Magnesiumpyrophosphat (Gladding) 824. — Bestimm. mittelst Citronensäurelösung (Grupe, v. Ollech und Tollens) 410. — Bestimm. nach der Molybdänmethode (Stünckel, Wetzke und Wagner) 604. — elektrolytische Bestimm. und Trenn. (Classen und Bauer) 233. — in den Ackererden des nördlichen Frankreich (Ladureau) 244. — lösliche, Bestimm. in Superphosphaten durch Titration mit Soda und lauge (Mollenda) 824. — maafsanalytische Best. (Pemberton) 604. — Sättigung durch Basen (Joly) 280. — zur Zuckerfabrikat. (Rose) 640. — zurückgegangene Bestimm. (Lloyd) 410. 519; (Gladding) 604. — Zurückgehen in Superphosphaten (Post) 604. zurückgegangene, Bestimm. (Richardson) 645.
Phosphorsäureäther, aromatische, Darst. (Weber, A. und Heine, R.) 361.
Phosphorwasserstoff, Verbb. mit Wasser (Cailletet und Bordet) 549.
Photometer zur Messung der chemischen Wirkung des Lichtes (Vogel) 547.
Phrenosin (Thudichum) 246.
Phtalsäure, Harnstoff- und Thioharnstoffderivate (Piutti) 801. — Verbb. mit Phenolen (Bayer, A.) 677.
Phtalureïd, Bildung (Piutti) 801.
Physikalische Konstanten chem. Verbb. (Wiedemann) 380.
Phytosterin (Hesse, O.) 393.
Piknometer, Mendelejeff'sches (Alexejeff) 225.
Pikraminsäure (Stünkel) 301. — Einw. von Cyan (Griess) 361.
Pikrotoxin, Abscheidung und Bestimmung (Palm) 648. — chemische Natur (v. Barth und Kretschy) 180.
Pilocarpin, Änderung der Haarfarbe durch dass. (Prentiss) 72. — Einw. von Kalihydrat (Chastaing) 182. — Einw. von rauchender Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (Chastaing) 394.
Pinakon, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Mentschutkin) 156.
Pinus Pumilio, ätherisches Öl (Atterberg) 50.
Piperidin (Schotten) 395. — Verb. mit Jodwismut (Kraut und Merling) 181.
Piperin, künstlicher (Rügheimer) 724.
Piperylhydrazin (Knorr) 361.
Pipette (Meyer, A.) 693.
Pirylen (Ladenburg) 395.
Platin, Absorption von Gasen (Berthelot) 457. — neue Verbb. (Clarke und Owens) 153.
Platinierung zinnerner, messingener, weifsblechener und kupferner Gerätschaften 384.
Platinmetalle, explosive Legierungen mit Zink (Sainte-Claire, Deville und Debray) 468. — zur Chemie ders. (Wilm) 23. 706.
Podophyllin, wirksame Bestandteile (Podwissotzki) 251.
Polarisationsebene, Rotationsgröfse ders. (Flawitzky) 225.
Polarisieren, Fehlerquelle (Hölzer) 827.
Poröse Thongefäfse zum Filtrieren etc., Darst. (Prätorius) 640.
Porterbiere, deutsche, Zusammens. (Geissler) 623.
Propargylalkohol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 154.
Propenyltricarbonsäureester (Bischoff) 760.
Propionaldehyd, Einw. von Ammoniak (Waage) 628.
Propionsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156. — chemischer Wert (Menschutkin) 792.
Propylacetal, Verb. mit Phosphoniumjodid (de Girard) 168.
Propylacetessigester, Darst. (Burton) 344.
Propylacetylen (Tilden) 659.
Propyläthenyltricarbonsäureester (Waltz) 760.
Propylalkohol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 153. — Giftigkeit (Brockhaus) 669.
p-Propylbenzoësäure, Synthese (Meyer, R. und Müller, E.) 359.
Propylbernsteinsäure (Waltz) 356.
Propylchlorid, Bildung aus Epichlorhydrin (Silva) 6.

Propylen, Darst. (Beilstein und Wiegand) 625. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Propylenbromid (Beilstein und Wiegand) 625.
Propylenchlorjodid, Einw. von Jodwasserstoffsäure (Silva) 6.
Propylenglykol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156. — Darst. aus Glycerin (Loebisch und Looss) 166.
Propylglykol (Henninger) 562.
Propylnaphtalin in der kaukasischen Naphta (Markownikoff und Ogloblin, Mendelejeff) 754.
Prosopit, Zusammens. (Brandl) 406.
Proteïnstickstoff, Bestimm. (Stutzer) 519.
Proteïnstoffe, Bestimm. (Stutzer) 236.
Proteïnsubstanzen, Natur ders. (Grimaux) 40. — Zersetzung durch Alkalien bei Bruttemperatur (Nencki und Sieber) 315.
Protocatechusäure, Einw. der Schwefelsäure (Nölting und Bourcart) 438.
Protoplasma, lebendes, Aldehydnatur dess. (Loew und Bokorny) 72. — lebendes, reduzierende Eigenschaften (Loew und Bokorny) 380. — Unterschied zwischen lebendem und abgestorbenem (Loew., O.) 704.
Pseudobutylenglykol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156.
Pseudocumol, Methylierung mit Methyl- und Aluminiumchlorid (Jacobsen) 69.
Psychosin (Thudichum) 246.
Ptomaine als Produkte der Verdauung (Béchamp, J.; Tanret) 312. — Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie (Husemann) 252. — Entdeckung (Gautier, A.; Ders. und Etard) 312. 313. — Unterscheidung von den Pflanzenalkaloiden (Beckurts) 258. — Vorkommen bei den niederen Tieren (Schlagdenhauffen) 723.
Purpurogallin (De Clermont und Chautard) 486.
Pyren, Einw. von salpetriger Säure (Goldschmied) 40.
Pyridin, Einw. von Brom (Grimaux) 500. 721. — Vorkommen im käuflichen Amylalkohol (Haitinger) 625.
Pyridinbasen (Würtz) 297. — aus Brucin (Koninck, O. de) 630. — Einw. von Äthylenchlorhydrin (Würtz) 588.
Pyrite, Bestimm. des Schwefels (Böckmann) 232.
Pyrocinchonsäure (Roser) 476. 806; (Weidel und Brix) 715.
Pyrocinchonsäureanhydrid (Roser) 802.
Pyrogallol, Absorption von Sauerstoff in alkalischer Lösung (Weyl und Goth) 70.
Pyrogallussäure, Bildung aus Gallussäure (Barth und Schreder) 664. — Oxydation in saurer Lösung (de Clermont und Chautard) 358. — Oxydation bei Gegenwart
Pyromekonsäure (Reibstein) 120.
Pyromellithsäure, Synthese durch Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 470. 754.
Pyrosulfurylchlorid, Dampfdichte (Ogier) 227. — thermische Untersuchung (Ogier) 196.
Pyroweinsäure, primäre, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — primär-sekundäre, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157.
Pyrrol (Haitinger) 471. — Einw. von nascierendem Wasserstoff (Ciamician und Dennstedt) 757. — Überführung in Pyridin (Ciamician und Dennstedt) 476.
Pyrrolreihe (Ciamician und Dennstedt) 476.
Pyruvylalkohol aus Chlorallylalkohol (Henry) 786.

Quarze, Bestimm. in Gesteinen (Wunderlich) 233.
Quassiin, Darst. (Christensen) 722.
Quebrachodroguen, argentinische (Hesse, O.) 392.
Quebrachopräparate (Jandous und Thomayer) 507.
Quebrachorinde, Alkaloide (Dragendorff) 732.
Quecksilber, Ausdehnung (Latschinoff) 746. — Destillation im Vakuum (Wright) 103. — Doppelhaloidsalze dess. (Berthelot) 210. — Elimination aus dem Körper (Schmidt) 46. — kalifornisches (Randol) 671. — Nachweis bei Vergiftungen (Lehmann, V.) 253. — Nachweis nach Eschka (Teuber) 233. — Nachweis in tierischen Substanzen (Paschkis) 606. — volumetrische Bestimm. mit Kaliumpermangaten (Haswell) 419. — volumetrische Bestimm. nach Haswell (v. Jüptner) 727. — Wechselzersetzung der Haloidsalze durch die Wasserstoffsäuren und durch die Haloidsalze dess.
Quecksilberacetat, Zersetzung bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165.
Quecksilberchlorid, Einw. von Hitze (Carnelley) 229. 618. — isomere Zustände (Berthelot) 85. — Reaktionen (Debray) 460.
Quecksilberjodid, isomere Zustände (Berthelot) 85. — Verh. zu unterschwefligsaurem Natron (Eder und Ulm) 286. 460.
Quecksilberluftpumpe, Grenzen der mit ders. erreichbaren Verdünnung (Krajevic) 22.
Quecksilbermethylenchlorojodid (Sakurai) 629.
Quecksilbermethylenjodid (Sakurai) 629.
Quecksilberoxyd, reciproke Verdrängungen der mit dems. verbundenen Säuren (Berthelot) 552.
Quecksilberoxydulchromate (Richter, P. und M. M.) 706.
Quecksilbersalicylat (Lejoux und Grandval) 575.

Quecksilbersulfcyanid, Bildungswärme (Joannis) 279. 677.
Quecksilberthermometer, Vergleichung mit dem Luftthermometer (Grunmach) 226. — Depression des Nullpunktes (Crafts) 436.
Quellwasser des Pilsner bürgerlichen Brauhauses (Stolba) 407.
Quercetrin in Gelbbeeren, Kapern und Raute (Foerster) 202.
Quercitrin in Gelbbeeren, Kapern und Raute (Foerster) 202.

Radix Belladonnae, Stärkemehlgehalt (Buddel) 507; (Werner, H.) 812.
Raffinadezucker, flüssiger (Sachsenröder und Gottfried) 672.
Rainfarn, Bitterstoffe darin (Leppig) 381.
Ralstonit, Zusammens. (Brandl) 406.
Ranunculolvergiftung (Dragendorff) 732.
Rapskuchen, Bestimm. der Verunreinigung durch andere Senföl gebende Samenkuchen (Ulex) 234.
Rauch in gesundheitlicher Beziehung (Nowak) 251.
Rauchverbrennung bei Feuerungsanlagen (Scheide) 47.
Raute, Farbstoffe ders. (Foerster) 202.
Reagenspapier, ein gleichzeitig Basen und Säuren anzeigendes (Krätzer) 231.
Reaktion, Preyer'sche, Empfindlichkeit (Belohoubeck) 519.
Reaktionen, Einflufs des Molekulargewichts (Menschutkin) 344.
Reaktionsgeschwindigkeit (Kajander) 88.
Rechtsweinsäure, Äther ders. (Pictet) 586. — zur Kenntnis ders. (Anschütz) 203.
Resorcin, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156. — Bildung aus Orcin (Barth und Schröder) 664. — Einw. von Nitrobenzol (Brunner) 220. — Einw. von Oxalsäure in höherer Temperatur (Claus) 71.
Recorcincitreïn (Fraude) 71.
Recorcinfarbstoffe (Damm und Schreiner) 357.
Resorcinoxaleïn (Claus) 71.
Resorcintetreïn (Fraude) 71.
Resocyanin (Wittenberg) 665. — neue Bildungsweise (Schmidt, W.) 299.
Rettigsamen, Eiweifskörper ders. (Ritthausen) 121.
Revalescière, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Rhabarber, Petersburger (Beilstein) 404.
Rhabdophan (Hartley) 151. 516.
Rhodanverbindungen, Anwendung zum Zeugdruck (Glenk) 73.
Rhodium, Eigenschaften (Willm) 23.
Rhodiumammoniakverbindungen (Jörgensen) 459.
Rhodochrombromid (Jörgensen) 452.
Rhodochromchlorid (Jörgensen) 452.
Rhodochromchloridjodid (Jörgensen) 452.
Rodochromdithionat (Jörgensen) 452.
Rhodochromgoldchlorid (Jörgensen) 452.
Rhodochromjodid (Jörgensen) 452.
Rhodochromnitrat (Jörgensen) 452.
Rhodochromplatinchlorid (Jörgensen) 452.
Rhodochromsulfat (Jörgensen) 452.
Ricinussamen, Eiweifskörper ders. (Ritthausen) 182.
Rindfleisch, mageres, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Rindsgalle, Verh. zu der Hüfner'schen Reaktion (Emich) 566.
Röstgase, Neutralisierung mit Schwefelcalciumlauge (Kosmann) 668.
Roggen, ungekeimter, Gehalt an Diastase (Nachbaur) 641.
Roheisen, Entschwefelung (Rollet) 351. — Entphosphorung (Walrand) 536.
Roheisenproduktion Englands und Deutschlands 415.
Rohmanganerzeugung im Hochofen (Lederer) 351.
Rohrzucker, Bestimm. in Lösungen (Reichardt und Bittmann) 829. — Einflufs der Invertierung auf die Gärung (Bauer, E.) 537. — Einw. von Nitroalizarin (Brunner) 220 — Oxydation (Heyer, C.) 485. — strobometrische Bestimm. der Invertierungsgeschwindigkeit (Urech) 827. — Veränderungen im Magen des Menschen (Leube) 714.
Rohrzuckermelassen, Auffindung von Zuckerstärkesirup (Casamajor) 61.
Rosanilin, Derivate (Nölting) 489.
Rosaniline, Bedingungen der Bildung ders. (Rosenstiehl und Gerber) 679. — isomere (Rosenstiehl) 221. — isomere und homologe (Rosenstiehl und Gerber) 679.
Rotationsvermögen chemischer Substanzen unter dem Einflusse des Magnetismus (Perkin) 435. 578.
Rotfarbe, Darst. bei der Antimongewinnung in England (Cookson & Co.) 494.
Rotweine, künstlich gefärbte (Pastrovich) 538.
Rüben, Untersuchung (Stammer) 734.
Rübenblätter, Ammoniakgehalt (Pellet) 42.
Rübenprefslinge, Untersuchung (Belohoubek) 264.
Rübenschnitzel, ausgelaugte, Untersuchung (Belohoubek) 264.
Rüböl, Myronsäure darin (Ritthausen) 122.
Ruberin aus Agaricus Ruber (Phipson) 803.
Rubidium, Darst. (Setterberg) 149.
Rubidiumverbindungen, Darst. (Setterberg) 149.

Saccharat, Zusammens. (v. Adlerskron) 412.
Saccharin (Kiliani) 357; (Cuisinier; Scheibler; Kiliani) 482. 484.
Saccharometer für heifse Flüssigkeiten (Primavesi und Sohn) 640.
Saccharose, Ursprung in den Pflanzen (Perrey) 402.
Sacculmin (Sestini) 8.
Sacculminsäure (Sestini) 8.
Sacculmus Sestini) 8.
Säule, sekundäre von Faure (Allard. Le Blanc, Joubert, Potier und Tresca) 289.

mann) 737.
Säure, alkylsalpetrige (Chancel) 295.
Säureamide, Basenbildung (Wallach) 361. — Einw. von Phosphorpentachlorid (Wallach) 761.
Säurechloride, Bildung mittels Chlorsulfosäure (Heumann und Köchlin) 488.
Säuren, aromatische, Einw. von Jod auf die Silbersalze ders. (Birnbaum und Reinberg) 359. — aus Xylolen und Phtalsäureanhydrid (Fulleyer) 359. — Bestimm. der Isomerie (Menschutkin) 625. — Bestimm. des chem. Werts (Menschutkin) 791. — Einfluſs der Isomerie auf die Esterbildung (Menschutkin) 788. — freie, Bestimm. in pflanzlichen und tierischen Fetten (Stohmann) 237. — Bestimm. im Wein (Kayser) 12. — Isomeriebestimm. mit Hilfe der Ätherifikationsdaten (Menschutkin) 154. — mehrbasische, Aetherifizierung (Menschutkin) 51. — Reaktionswert der Komponenten (Menschutkin) 344. — stickstoffhaltige, von Ketonen derivierend (Chancel) 295. — Synthese (Burcker) 677.
Salicin, Synthese (Michael) 802.
Salicylaldehyd (Mensching) 300. — Einw. auf Dimethylanilin (Fischer, O.) 71. — neue Abkömmlinge (Voswinkel) 797. — Oxydation durch Blut (Schmiedeberg) 598.
Salicylorthonitranilid (Mensching) 300.
Salicylsäure, Ätherifikation (Menschutkin) 791. — als Entwickler für Gelatineplatten 48. — Bestimm. in Getränken (Rémont) 829. — Löslichkeit (Alexejeff, V.) 764. — Lösung in Wasser (Alexejeff, V.) 677. — Vorkommen in verschiedenen Violaarten (Mandelin) 529.
Salicylsaurer Kalk, Verh. bei der trocknen Destillation (Goldschmiedt und Herzig) 359.
Salinenproduktion Bayerns im Jahre 1879—80 269. — Preuſsens 1879—1880. 316. — im Jahre 1880. 95. — Preuſsens im Jahre 1881. 765.
Salmiaknebel, Absorption (Schlösing) 369.
Salpetersäure, Bestimm. als Ammoniak (Guyard) 409. — Bestimm. im Boden (Warington) 532. — Bestimm. (Kinnear) 603. — Bestimm. durch Ferrosalze (Warington) 603. 645. — Bildung (Koppel) 705.
Salpetersäureäther von Zucker (Bonneville) 751.
Salpetersaure Salze, Bestimm. im Boden (Warington) 645.
Salpetrige Säure, Bestimm. (Davy) 603. — Bestimm. als Ammoniak (Guyard) 409. — Bildung (Koppel) 705. — neues Reagens (Jorissen) 409.
Salpetrigsäureäther von Zucker (Bonneville) 751.
Salpetrigsäureanhydrid, Existenz im Dampfzustande (Lunge) 354.
Zers. durch schmelzende Substanzen (Ditte) 515.
Salzgemische, Löslichkeit (Precht und Wittgen) 674.
Salzlösungen, Elektrolyse (Janecek) 17. — übersättigte (Marpmann) 200.
Salzsäure, Elektrolyse (Tommasi) 743. — Entwicklung aus Chlorcalcium (Lunge und Enz) 259.
Santelöl (Chapoteaut) 396.
Sapphir, Ursache der Färbung (Ross) 643.
Saturationsschlamm, Aussüſsen (Schiller) 264.
Satureja hortensis, ätherisches Öl (Jahns) 396. — montana, ätherisches Öl daraus (Haller) 182.
Sauerstoff, aktiver (Kingzett) 746. — Aktivierung dess. (Traube) 227. 353. — Explosion mit Kohlenoxyd, Einfluſs des Wasserdampfes (Dixon) 747. 748. — Gewinnung aus der Luft (Margis) 697. — rasche und einfache Darst. (Voracek) 464. Verb. mit Wasserstoff unter dem Einfluſs elektrischer Effluvien (Dehérain und Maquenne) 66.
Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, Schwankungen (Vogler) 556.
Schieſspulver, chemiche Theorie (Debus) 538. 620.
Schimmelpilze, Vorkommen von Nucleïn (Stutzer) 597.
Schinken, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Schlacke, phosphorhaltige, Anwendung in der Landwirtschaft 668.
Schlagende Wetter, Mittel gegen Explosionen 47.
Schlammvulkane, Wässer ders. (Potylizin) 830.
Schleifsteine, künstliche (Steuer) 688.
Schleimsäure, Derivate und Zersetzungsprod. (Klinkhardt) 167. — Verh. zu alkalischer Kupferlösung (Kiliani) 51.
Schmelzpunkte, Apparat zur Bestimm. ders. (Cross und Bevan) 227. — Bestimm. (Liebermann) 420; Cross und Bevan) 424. — der Fette, Bestimm. (Kratschmer) 606. — einiger organischer Verbb. (Mills) 292.
Schmiermaterial, pulvriges (Drechsler) 48.
Schmirgelscheiben, Darst. (Pearson, Whitestone und Gabbins) 639.
Schmutzwässer, Selbstreinigung und Nitrifikation (Müller, A.) 403.
Schwarzbrot, Bestandteile (Stutzer, Fassbender und Klinkenberg) 538.
Schwefel, Bestimm. im Leuchtgas (Knublauch) 603. — Bestimm. in Pyriten (Böckmann) 232. — Bestimm. kleiner Mengen Arsen darin (Schäppi) 232. — Leitungsvermögen (Gross) 555. — neues Oxychlorid dess. (Ogier) 228. — Regeneration aus Sodarückständen (Schäppi) 734. — spezi-

fisches Gewicht (Spring) 146; Ausdehnung (Spring) 146. — thermometrische Untersuchung über die Oxychloride dess. (Ogier) 195. — Valenz (Demarçay) 353. — Verwandtschaftsverhältnisse zu Metallen (Orlowsky) 145.
Schwefelarsen in wässeriger Lösung (Schulze, H.) 613.
Schwefelharnstoff, Bildung aus Kohlenstoffoxysulfid (Berthelot) 333.
Schwefelharnstoffe, gemischte aromatische, Spaltungsverhältnisse durch Säuren (Mainzer) 708.
Schwefelkohlenstoff, Einw. des Broms (Hell und Urech) 354. — Einw. auf Silicium (Colson) 450. — Reinigung (Palmieri) 751.
Schwefelsäure arsen- und selenfreie, aus Sodarückständen (Bornträger) 432. 752. — Bestimm. (Ziegeler) 56. — Bestimm. des spezifischen Gewichts (Hager) 776. — Darst. 352; (Benker) 736. — Einw. auf Salzsäure (Preis und Horak) 148. — Einw. von Chromoxyd (Cross und Higgin) 152. — elektrisches Leitungsvermögen (Kohlrausch) 555. — elektrolytische Bestimm. und Trennungen (Classen und Bauer) 233. — Gefrierpunkt (Lunge) 66. — Reinigung durch Krystallisation (Tjaden-Moddermann) 338.
Schwefelsaure Gase, Beseitigung und Verwertung (Rössler) 259.
Schwefelwasserstoff, Bildung aus Schwefel und Wasser (Boehm) 444. — Darst. aus Oleonaphta mit Schwefel (Lidoff) 22. — Entzündung durch Lösung von Kaliumchlorat in Salzsäure (Grey) 444. — Hydrat dess. (De Forcrand) 337.
Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat (Winkler, C.) 691.
Schwefelwasserstoffhydrat (De Forcrand) 550.
Schweflige Säure, Bestimm. im Wein (Haas) 427. — Löslichkeit in Schwefelsäure (Dunn) 610. — Nachweis im Wein (Liebermann) 521; (Wartha) 647. — Wert als Desinfektionsmittel (Wolffhügel) 334.
Schwefligsaure Gase, Beseitigung und Verwertung (Rössler) 259.
Sebacylsäure, zweibasische, Bildung bei der Destillation der Fettsäuren (Cahours und Demarçay) 292.
Seide, Bleichen ders. (Palangié und Bedu) 416.
Selen, Ausdehnung (Spring) 146. — Darst. (Kienlen) 444. — Leitungsvermögen (Gross) 555. — Siedepunkt (Troost) 444. — Verh. vor dem Lötrohr (Ross) 54. — Verwandtschaftsverhältnisse zu Metallen (Orlowsky) 145. — Vorkommen in Japan (Divers) 12.
Selenerz, von La Plata, Verarbeitung (Billaudot) 610.
Senf, Analyse (Leeds und Everhardt) 646.
Senföle, Darst. (Hofmann) 357.
Senfölglykolid (Meyer, P. J.) 357.
Sennesblätter, mikroskopische Prüfung (Lenz, W.) 252.
Serin (Baumann) 724.
Sicherheitsrohr für Gasentwicklungsapparte (Bellamy) 420.
Siedetemperatur, absolute, der Flüssigkeiten (Zuk und Madezdin) 740.
Silber, Abscheidung aus Legierungen (Solthien) 460. — Abscheidung (Roessler) 543. — Gewinn. (Macay) 607. — Nachweis bei Vergiftungen (Lehmann, V.) 253. — Nachweis von Spuren davon im Bleiglanze auf nassem Wege (Krutwig) 419. — quantitative Bestimm. in Bleierzen (Krutwig) 467. — Verh. vor dem Lötrohr (Ross) 54. — volumetrische Bestimm. (Casamajor) 520. — Vorkommen in spanischen Schwefelkiesen 47. — Wechselzersetzungen der Haloidsalze dess. (Berthelot) 385. 388.
Silberbromid, isomere Zustände (Berthelot) 87. — Lichtempfindlichkeit (Vogel) 547. — Reduktion durch Licht (Tommasi) 643.
Silberchlorid, Zers. durch Silber (Gladstone und Tribe) 20. — Lichtempfindlichkeit (Vogel) 547.
Silbercyanid, isomere Zustände (Berthelot) 87.
Silbererze, Reduktion durch Wasserstoff auf nassem Wege (Laur) 571.
Silbergewinn. in den Ver. Staaten (Egleston) 571.
Silberjodid, isomere Zustände (Berthelot) 86.
Silberlegierungen aus Columbia (Seamon) 819.
Silbermünzen, Goldgehalt (Dannenberg) 751.
Silbernitrat, Einw. von Thiophosphorylchlorid (Thorpe und Dyson) 339; (Thorpe) 465. — Einw. der Oxychloride des Schwefels (Thorpe) 465. — Prüfung 666.
Silberoxydul (Pillitz) 154.
Silberproduktion Deutschlands im Jahre 1880 (Landberg) 190.
Silbersalz, bleiigsaures, (Krutwig) 467.
Silbersulfocyanid, Bildungswärme (Joannis) 279. 677.
Silicat, krystallisiertes wasserhaltiges, künstliche Darst. (de Schulten, A.) 405.
Silicate, Analyse (Knop) 637. — der alkalischen Erden, Fabrikation (Parry) 624.
Silicium, Bestimm. in Eisen und Stahl (v. Jüptner) 825. — Einw. von Stickstoff (Schützenberger und Colson) 614. — Fixation durch Platin (Schützenberger und Colson) 614. — Flüchtigkeit in hoher Temperatur (Schützenberger und Colson) 614. — Schwefelverbb. (Sabatier) 748.
Siliciumeisen, Anwendung in galvanischen Batterien (Uelsmann) 720; Verwendung für Mineralsäuren enthaltende Gefäfse (Uelsmann) 720.
Silicoduodeciwolframate (Klein) 34.
Silicomolybdänsäure (Parmentier) 230.
Silicowolframsäure, Konstitution (Klein) 34.
Sinidor 576.
Skatol, Bildungstätten im Darmkanal der Pflanzenfresser (Tappeiner) 72.
Smaragd, Ursache der Färbung (Ross) 643.

536.
Solaninvergiftung (Dragendorff) 732.
Sonnenspektrum, Photographie des roten und ultravioletten Teiles (Chamontoff) 21.
Sorbinsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 793.
Spaltpilzgärungen (Fitz) 380.
Spaltungen im Tierkörper (Schmiedeberg) 599.
Speichel, diastatische Wirkung (Chittenden und Ely) 643. — verdauende Wirkung (Chittenden und Griswold) 250.
Spektralanalyse, quantitave (Krüss) 231.
Spektralspalt mit symmetrischer Bewegung der Schneiden (Krüss) 324.
Spektrum des Cyans, Umkehrung (Liveing und Dewar) 65.
Spezifische Volume flüssiger Verbb. (Lossen) 739.
Spezifische Volume der Elemente (Salfejeff) 740.
Spezifische Wärme, Apparat zur Bestimm. in festen und flüssigen Körpern (Luginin) 770. — der Gase bei hohen Temperaturen (Mallard und Le Chatelier) 129. — von Salzlösungen (Payliani) 201.
Sphäroliden, Natur ders. (Levy) 407.
Sphingosin (Thudichum) 246.
Spiritus, Fabrikations aus Kartoffeln (Wassmus) 367. — Fabrikation (Gaan) 591. — Reinigung durch Ozon (Eisenmann) 427.
Spiritusfabriken (Kruis) 830.
Sprengmittel, neue 47.
Sprengstoffe, Darst. durch direkte Nitrierung der rohen Teeröle (Hellhoff) 591.
Sprudelsalz, Darst. (Harnack) 670.
Stärke, direkte Gärung (Marcano) 806. — Elementarzusammens. (Salomon) 482. — Gärung (Marcano) 641.
Stärkelösung für Jodreaktion (Müller, A.) 518.
Stärkesirup, Bestimm. in braunem Zuckersirup (Wolff) 827.
Stärkezucker, Nachweis (Geifsler) 828.
Stahl, Analyse (Watts) 605. — Bestimm. des Phosphors (Agthe) 605. — Bestimm. des Siliciums (Jüptner, v.) 825. — Darst. aus phosphorhaltigem Roheisen zu Creusot (Delafond) 667; (Thomas und Gilchrist; Ehrenwerth, v.) 667; (Hupfeld) 734. — direkte Verkupferung (Weil) 264. — Einflufs der Kompression auf die Härte dess. (Lan) 536. — Einflufs von Schwefel und Kupfer beim Verarbeiten dess. in der Wärme (Wasum) 666. — Festigkeit bei Temperaturen unter Null (Gautier) 263. — Härten durch Druck (Clémandot) 574. — im Altertum (Frantz) 536.
Stahlerzeugung aus Phosphorgufseisen (Vorbach) 830.
Steinkohle, Bestimm. von Koks und flüchtigen Substanz (Gallvway) 767. — Gehalt an Schwefel (Drown) 734.
Stickoxyd, Absorption durch Kaliumpermanganat und Chromsäure (Böhmer) 409. — Bestimm. durch Ferrosalze (Warington) 603. 645. — Darst. (Johnstone) 610. — Zers. in der Glühhitze (Wagner, A.) 610.
Stickoxydul, Bestimm. (Hempel) 425. — Zers. in der Glühhitze (Wagner, A.) 610.
Stickstoff, Ausscheidung als Gas aus dem Tierkörper (Pettenkofer und Voit) 26. — Apparat zum Auffangen und Messen dess. (Schmitt) 100. — Berechnung aus der Verbrennung (Jüptner, v.) 821. — Bestimm. in Düngemitteln (Pellet) 231. — Bestimm. nach Ruffle (Fassbender) 645. Bestimm. (Gladding) 696. — Darst. von reinem (Flight) 280. — freier, Bildung im tierischen Organismus (Leo) 405. — freier, Entbindung bei der Fäulnis (Ditzell) 504.
Stickstoffbestimm., volumetrische (Bernthsen) 409.
Storax, amerikanischer (Miller, v.) 803.
Strahlstein (Berwerth) 643.
Strontianit, künstliche Darst. (Bourgeois) 405. — Vorkommen und Gewinn. in Westfalen (Venator) 185.
Strontianzucker, Darst. aus Melasse und Sirup (Scheibler) 265.
Strontiumchlorid, Zers. durch Kohlensäure (Schulz, H.) 567.
Strontiumhydroxyd, Löslichkeit in Wasser (Scheibler und Sidersky) 33.
Strontiumsulfat, Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure (Varenne und Pauleau) 68.
Strontiumsulfostannat (Ditte) 750.
Strychnin (Goldschmidt) 802.
Strychninplatinrhodanat (Clarke und Owens) 153.
Strychninsulfat (Lextreit) 802.
Strychnos Ignatii, Frucht und Samen (Flückiger und Meyer, A.) 251.
Strychnosalkaloide (Dragendorff) 732. — mit Cantharidin (Dragendorff) 732.
Styrol, einige Derivate (Bernthsen und Bender) 708.
Suberon (Dale und Schorlemmer; Spiegel) 37. 166.
Subtitutionsgesetz in der Naphtalinreihe (Armstrong und Graham) 119.
Succinylchlorid, Reduktion (Saytzeff) 166.
Succinylobernsteinsäurediäthylester, Einw. von Alkalimetallen (Hermann) 293.
Succinylobernsteinsäuremonoäthylester (Hermann) 293.
Succinylopropionsäure (Hermann) 293.
Succinylopropionsäureäthylester (Hermann) 239.
Sulfamide, substituierte (Behrend) 683.
Sulfaminäthylbenzoësäure (Remsen und Noyes) 661.
Sulfaminzimmtsäure (Palmer) 709.
Sulfate, Reduktion durch lebende Wesen (Etard und Olivier) 806.

Sulfohydantoine,SynthesenmittelsThioglykolsäure (Andreasch) 220. 361.
Sulfbenzaminsäure (Palmer) 682.
Sulfobenzol (Klinger) 357.
Sulfocinnamid (Palmer) 709.
Sulfocyanwasserstoffsäure, Bildungswärme (Joannis) 278. 677.
Sulfogruppe, Verdrängung durch Brom (Kelbe) 220.
Sulfoharnstoff, neue Derivate (Nencki und Sieber) 219.
Sulfoharnstoffe, äthylierte (Grodzki) 220. — des Phenylhydrazins (Fischer, E., und Besthorn, E.) 680.
Sulfometatoluylsäuren (Jacobsen) 71.
Sulfonverbindungen, Einw. von Chlor (Spring und Winssinger) 329.
Sulfozimmtsäure (Palmer) 708.
Sulfurylchlorid, Reaktionen (Köchlin und Heumann) 705. — thermische Untersuchungen (Ogier) 195.
Sulfuvinsäure (Nencki und Sieber) 219.
Sumpfgas, Explosionsgefahr (Mallard) 268. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Superphosphate, Anwendung auf den Kalkboden des südöstlichen Frankreichs (Gasparin, De) 402.
Synthesen im Tierkörper (Schmiedeberg) 598.
Synthese neuer organischer Verbb. durch Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 161.
Sirup, Raffinieren (Gawalowski, Trabitsch und Teichmann) 591.

Tabak, Einw. von Äther und Alkohol (Skalweit) 234. — zur Chemie dess. (Kissling) 252.
Tannin, Extraktion (Gondolo) 591. — mafsanalytische Bestimm. (Jean) 531. — reduzierende Wirkung (Councler und Schröder) 648.
Taragranaten (Stolba) 185.
Tartrantimonigsaure Salze (Clarke) 706.
Tellur, Ausdehnung (Spring) 146. — Verh. zu Schwefelsänreanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten (Weber, R.) 338. — Verh. vor dem Lötrohr (Ross) 54. — Vorkommen in Japan (Divers) 12.
Tellurerz, Verarbeitung (Stolba) 746.
Temperatur, kritische, des Wassers (Straus) 2.
Temperaturen, Bestimm. hoher 666. — kritische, flüssiger Körper (Pawlewski) 353.
Tempern von schmiedbarem Gufs (Nehse) 272.
Terbium, Spektrum (Roscoe und Schuster) 370. 465.
Terebangelen (Naudin) 183.
Terebinsäure, (Roser) 362.
Terephtalsäure, tertiäre, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157.
Termitennest (Baumann) 517.
Terpene, molekulares Drehungsvermögen (Flawitzky) 225.
Terpentinöl, Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Terpin, Einw. von Säuren (Walitzky) 257.
Terpinen (Walitzky) 257.
Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkt 175° (Meyer, R.) 220.
Tetrabromchinolin (Claus und Istel) 357.
Tetrachlorchinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Tetrachlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Teträthyldiamidotriphenylcarbinol (Fischer, O.) 71.
Tetrahydrochinolin (Koninck, O. de) 169.
Tetrahydrocinchoninsäure (Weidel) 258.
Tetramethylammonium, Verb. mit Jodwismut (Kraut und Haberland) 181.
Tetramethylparaleukanilin (Fischer, O.) 71.
Tetranitroäthylenbromid (Villier) 330.
Tetranitroisoanthraflavinsäure (Römer und Schwarzer) 392.
Tetraoxydiphenylmethan, Bildung aus Orcin (Barth und Schreder) 664
Tetraphenylthioharnstoff (Bernthsen und Friese) 768.
Tetrathionsäure, Einw. von Kaliumamalgam, Schwefelwasserstoff und Kaliumhydrat (Lewes) 338. 481.
Thallium, als Indikator bei der Zinktitriermethode (Schröder) 231. — Verh. vor dem Lötrohr (Ross) 54.
Thalliumphosphat (Rammelsberg) 450.
Theobromin (Fischer, E.) 179. — (Maly, Hinteregger und Andreasch) 393.
Theoretische Chemie, Entwicklung (Kolbe) 88.
Theorien von Bergmann und Berthelot (Menschutkin) 746.
Thermische Substitutionskonstanten (Tommasi) 676.
Thermische Vorgänge, numerische Relationen (Tommasi; Le Blanc) 674. 675.
Thermisches Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen (Tommasi) 133.
Thermodynamik chemischer Vorgänge (Helmholtz; Niemöller) 441. 700. 778.
Thermometer, Beleuchtungsart bei kalorimetrischen Untersuchungen (Luginin) 771. — Depression des Nullpunktes (Crafts) 436. — Vergleichung mit dem Luftthermometer (Grunmach) 226.
Thermoregulator von d'Arsonval (Neesen) 737.
Thiacetsäure, Verh. zu Schwefelcyanäthyl (Chanlaroff) 758.
Thialdin, Einw. von Schwefelsäure auf dass. (Eriksson) 627.
Thioäthylsulfonsäureäthyläther (Otto) 220.
Thiobenzolsulfonsäureäthläther (Otto) 220.
Thiobenzylsulfonsäure, Phenyläther ders. (Otto) 220.
Thiocarbaminsäurederivate, Konstitution (Bernthsen) 140.
Thioformanilid, Einw. von Hitze (Nicol) 221.
Thionylchlorid, thermische Untersuchung (Ogier) 195.
Thioparatoluolsulfonsäureäthyläther (Otto) 220.
Thiophtalursäure, Bildung (Piutti) 801.

Thioschwefelsaures Natron, Verh. gegen Brenztraubensäure (Böttinger) 56.
p-Thiotolylsulfonsäure, Tolyläther ders. (Otto) 220.
Thiurethane (Will) 485.
Thomsenolith, Zusammens. (Brandl) 406.
Thonerde (Berwerth) 643. — amerikanische, Prüfung auf ihre Feuerbeständigkeit 463. Einw. auf Natriumsulfat (Mills und Meanwell) 66. — elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233. — Erkennung unter dem Mikroskop (Reinsch) 56. — schwefelsaure, Reinigung von Eisen (Chadwick, W., und Th., und J. und Kynaston) 16.
Thonerdehydrat, Gewinn. aus natürlichen Thonerdesilicaten (Müller, H.) 608.
Thorit (Nilson) 819.
Thorium, metallisches (Nilson) 772; Äquivalent (Nilson) 772.
Thymianöl, Prüfung auf Thymolgehalt (Hager) 590.
Thymol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156. — aus Cuminol, Synthese (Widmann) 220.
α-Thymolsulfosäure, neue Salze (Stebbins) 70. — Einw. von Diazokörpern (Stebbins) 220. — Verb. mit Diazokörpern (Stebbins) 70.
Tierkörper, Fettbildung (Schulze, B.) 716. — Oxydation und Synthesen (Schmiedeberg) 598. — Spaltungen und Synthesen (Schmiedeberg) 599. — synthetische Prozesse (Baumann und Preusse) 530.
Tinte zum Schreiben auf Glas 47.
Titansäure, Fällung (Austen und Wilber) 706.
Titrierflüssigkeiten, Ausdehnung durch die Wärme (Schulze, A.) 409.
Tolandijodid (Fischer, E.) 220.
Toluhydrochinon, Verbb. mit Aminen (Hebebrand) 764.
m-Toluidin, Verb. mit Jodwismut (Kraut u. Neugebauer) 181. — und Derivate (Ehrlich) 707.
p-Toluidin, Verb. mit Jodwismut (Kraut u. Neugebauer) 181.
α-o-Toluidopropionsäure, Nitrile ders. und die diesen entsprechenden Amide und Säuren (Tiemann und Stephan) 797.
α-p-Toluidopropionsäuren, Nitrile ders. und die diesen entsprechenden Amide und Säuren (Tiemann und Stephan) 797.
Toluol, Einw. auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium (Friedel 662. — Methylierung mit Methyl- und Aluminiumchlorid (Jacobsen) 69. — Oxyda- durch Blut (Schmiedeberg) 598.
Toluolrot, chemische Natur (Rosenstiehl) 221. — Coupier (Rosenstiehl) 70.
p-Toluolsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157.
m-Toluolsulfamid, Oxydation (Palmer) 681.
o-p-Toluylendiamin, Derivate (Ruhemann) 72.
Toluylmetanitrotoluidid (Plate) 299.
p-Toluylsäure, chemischer Wert (Menschutkin) 793. — und Phenylendiamin (Hanemann) 299.

Trichloressigsaures Kalium, Einw. von Cyankalium (Bourgoin) 202.
Trichlorhydrochinon (Levy und Schultz, G.) 172.
Trichlorbromhydrochinon (Levy und Schultz) 172.
Trichlorpropan (Romburgh, van) 330.
Trichlorpropylalkohol, Bildung, Eigenschaften (Garzarolli-Thurnlackh) 8.
Trichlorsulfomethylchlorid, Dissociation (Nölting) 473.
Triisobutylidendiamin (Lipp) 301.
Trilithiumphosphat (Rammelsberg) 450.
Trimethylamin, Verb. mit Jodwismut (Kraut und Busse) 181.
Trimethylbenzol (Jacobsen) 762.
Trimethylcarbinol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 155.
Trimethylen (Freund) 625.
Trimethylenglykol, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 156.
Trimethylessigsäure (Butlerow) 755. — Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 793.
Trimethylglycin, Verb. mit Jodwismut (Kraut und Merling) 181.
Trimethylphosphorbenzbetain (Michaelis und Czimatis) 708.
Trimethylsulfinjodür, Bildungsweise (Klinger) 357.
Trinitromilchzucker (Sokoloff) 170.
Trinitroumbelliferon (Posen) 220.
Trinkwasser, hygieinische Bedeutung (Barth) 507.
Triphenylmethan, Darst. (Friedel und Crafts) 174. — Zers. durch Chloraluminium (Friedel und Crafts) 163.
Triphenylphosphin (Michaelis und Gleichmann) 361. — Darst. (Michaelis und Reese) 708.
Tripolith, Ersatzmittel für Gips und Cement (Petersen) 264.
Trithalliumphosphat (Rammelsberg) 450.
Tropeïne (Ladenburg) 395.
Tropfenzähler (Dixon) 101; Lamprecht und Hirdes) 428.
Tropilen (Ladenburg) 121.
Topiliden (Ladenburg) 121.
Tropin (Kraut; Merling) 395. — Zerlegung (Ladenburg) 121. 395. 501. — zur Geschichte dess. (Kraut) 121.
Turmalingranit (Wiesner) 817.
Tyroleucin, Beziehung zur Phenylamidopropionsäure (Schulze, E.) 89.
Tyrosin, Bildung und Zersetzung im Organismus (Blendermann) 314. — Drehungsvermögen (Mauthner) 547. — künstliche Erlenmeyer und Lipp) 677.

Übelriechende Dämpfe, Wegschaffung (Jaroslawski) 591.
Übersalpetersäure (Hautefeuille und Chappuis) 338. — Absorptionsspektrum (Chappuis) 323. — Zusammens. (Hautefeuille und Chappuis) 446.
Überschwefelsäure, chemische Natur (Mendelejeff) 145.
Ulminverbindungen, Bildung bei Einw. von Säuren auf Zuckerstoffe (Sestini) 8. — Zusammens. (Sestini) 8.
Ultramarin (Guckelberger) 616.
Ultramarinwaschblau, Darst. (Egestorff) 448.
Umbelliferon, Abkömmlinge (Posen) 220.
Umbellsäure (Posen) 220.
Universalmalerfarbe (Streuli und Co.) 688.
Unterchlorsäure, Dampfdichte (Pebal und Schacherl) 610.
Unterphosphorige Säure, Bestimm. (Jal) 824.
Unterphosphorsäure, Darst., Zers., Formel (Salzer) 148. — Darst. (Corne) 611.
Untersalpetersäure, spezifische Wärme (Berthelot und Ogier) 321. — Verb. zu Schwefelsäure (Lunge) 354.
Untersalpetrige Säure (Zorn) 148. — Basicität (Zorn) 354. — neue Darstellungsweise (Zorn) 465.
Unterschwefligsaures Natron (Bernthsen) 283. — Verb. von Quecksilberjodid (Eder und Ulm) 286.
Unverbrennlichmachen von Geweben etc. (Versmann und Oppenheim; Nicoll; Siebdrath; Patera; Martin) 411.
m-Uramidobenzoësäure (Traube) 708.
Uran, Eigenschaft und Atomgewicht (Zimmermann) 355.
Uranacetat, Zers. bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165.
Uranlösung, veränderlicher Titerwert (Haswell) 645.
Uranoxyd, Beständigkeit in Beziehung zu den Atomgewichten (Zimmermann) 617.
Uranoxydoxydul, Reindarst. (Zimmermann) 617.
Uransalze, mafsanalytische Bestimm. (Zimmermann) 605.
Uranylkaliumchromate (Wiesner) 777.
Uranylsalze, Reduktion (Zimmermann) 617.
Urochloralsäure (Külz) 643.

Vakuum, Leitungsfähigkeit (Krajevic) 737.
Valeraldehyd, Einw. von Cyanammonium (Ljubavin) 39. — Verb. mit Phosphoniumjodid (de Girard) 168.
Valeriansäure aus Kolophonium (Renard) 502.
Valeridin (Ljubavin) 331.
Valerylen (Tilden) 659.
Vanadin, elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233. — in Leadvilleerzen (Iles) 751.
Vanadinpräparate, Gewinn. aus den basischen Schlacken von Creusot (Witz und Osmond) 569.
Vanadintrichlorid aus Vanadintrisulfid (Halberstadt) 707.
Vanillin, Verbb. mit Pyrogallol und Phloroglucin (Etti) 664.
Vaseline, Fabrikation 319.
Vauquelinit (De Kokscharoff und Des Cloizeaux) 405.

Vegetarier, Ernährungsweise (Cramer) 598.
Veratrin, Reaktion (Arnold) 647.
Veratrum album L. und Veratrum nigrum L., Biologie und Morphologie (Meyer, A.) 252.
Verbrennungswärme, Beziehung zum Brechungsvermögen (Thomsen) 202.
Verdampfungsapparate (Turek und Kettler) 412.
Verdauung der Cellulose (Tappeiner) 403. — im Darme (Duclaux) 310. — der Fette und der Cellulose (Duclaux) 307; (Faye) 308. — im Magen (Kietz) 46. — Ferment ders. (Gautier) 305; (Duclaux) 306. — durch Pankreas, Ferment ders. (Duclaux) 307. — durch Pepsin, Verh. des Elastins (Horbaczewski) 601.
Verdauungskoeffizient (Kellner) 191.
Verdunstungsgeschwindigkeit (Sreznewski) 769.
Vergiftung mit Anemonol (Dragendorff) 732. — mit Ranunculol (Dragendorff) 732. — mit Anemonincardol (Dragendorff) 732. — mit Solanin (Dragendorff) 732.
Verkupferung von Guſseisen (Mignon und Rouart) 264. — mit Guſseisen und Stahl (Weil) 264.
Verwandtschaft, chemische, Theorie (Fischer, M.) 81.
Verzinnen von Geweben und Papier 639.
Vicia mit blauen Blumen, Zusammens. (Sacc) 529.
Vinylbromid, chemische Natur, Zers. (Kutscheroff) 163.
Viridin (Meldola) 301.
Vogelwicken, Analyse (Bässler) 381.
Volum, spezifisches von Flüssigkeiten (Zander) 673.
Volume einiger Allyl-, Propyl- und verwandter Verbb. (Zander) 739.
Volumkonstitution fester Verbb. (Schröder, H.) 88. — flüssiger Verbb. (Schröder) 88. 548.
Vorlesungsversuch (Rosenfeld) 219; (Meyer, V.) 391. — Absorption staubförmiger Körper (Schlösing) 369. — Bewahrung der Neutralität der Salze bei Wechselzersetzungen (Joly) 281. — Einfluſs der Zeit, Temperatur und Masse (Muir) 88. — Explosion des Kohlenoxydes (Dixon) 747. 748. — Luftthermometer (Lermontoff) 22.
Vulpinsäure (Spiegel) 716.

Wärme, spezifische, der Gase bei hohen Temperaturen (Mallard und Le Chatelier) 129. — spezifische, von Salzlösungen (Pagliani) 201.
Wässer des Isthmus von Panama (Aillaud) 644. — natürliche, Verhältnis von Kali und Natron darin (Cloëz) 189.
Wagnerit, künstliche Darst. (Ditte) 515.
Wallnüsse, Eiweiſskörper ders. (Ritthausen) 121.
Walzen, künstliche (Steuer) 688.
Wasser, Analyse (Sell) 55. — Bildungswärme (Schuller) 274. — Elektrolyse (Bartoli und Papasogli) 162; (Tommasi) 20. 321. — kritische Temperatur (Straus) 2. — Nachweis von Chlorkalk (Nesbit) 603. — Reinigung für Lokomotiven (Scerbaceff) 829. — Zers. durch elektrische Effluvien (Déherain und Maquenne) 65. 66.
Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls (Roser) 485.
Wasserbad mit konstantem Niveau (Schimmel) 422.
Wasserbewegung in transpirierenden Pflanzen (J. Boehm) 106.
Wasserdampf, Verbrennungstemperatur und Dissociation (Mallard und Le Chatelier) 129.
Wassergas, Darst. (Dehaynin) 32.
Wasserglas, Darst. (Sponnagel) 688.
Wasserstoff, Absorption durch Platin (Berthelot) 457. — Berechnung aus der Verbrennung (v. Jüptner) 820. — Darst. (Egasse) 432. — nascierender (Tommasi) 749. — unvollkommene Verbrennung (Bötsch) 193. — Verb. mit Sauerstoff unter dem Einfluſs elektrischer Effluvien (Déherain und Maquenne) 66. — Verbrennungswärme (Mendelejeff) 745.
Wasserstoffsäuren, Einw. auf die alkalischen Chromate (Varenne) 5.
Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel (Ebell) 149. — Bildung (Koppel) 705. — Bildung bei der Oxydation der Terpene (Radulovic) 750. — Bildung während der Verbrennung (Schuller) 281. — Bildungsweise (Kingzett) 746. — Einw. auf den roten Farbstoff des Blutes und auf das Hämatosin (Béchamp, A.) 565. — Einw. auf Nickelsalze (Watson) 614. — Elektrolyse (Berthelot) 615. — Verwendung 462. — Zers. durch organische Substanzen (Béchamp, A.) 563.
Weidengallen (Johanson) 565.
Wein, Analyse (Nessler und Barth) 522. — Analyse, Bedeutung für die Weinindustrie (Fleck) 734. — Analyse, Beiträge dazu (Nessler und Barth) 252. — Bestimm. der adstringierenden Subst. (Girard) 647. — Bestimm. des Alkoholgehaltes (Löwe) 648. — Bestimm. der Essigsäure (Wolff, C. H.) 105. — Bestimm. von freier Weinsäure und Citronensäure (Nessler und Barth, M.) 252. — Bestimm. des Gipses (Houdard) 61. — Bestimm. von Önolin und Önotannin (Jean) 60. — Bestimm. der schwefligen Säure (Haas) 427. — Bestimmungsmethoden von Extrakt und Glycerin (Kayser, R.) 532. — Einw. auf Kaolin (Kayser, R.) 734. — Extraktbestimmung (Nessler und Barth) 252. — freie Säuren dess. (Kayser, R.) 12. — Gegenwart eines Glykols darin (Henninger) 562. — Konservieren mit Salicylsäure (Denuce) 265. — Nachweisung von Fuchsin durch Stearin (Wolff, C. H.) 670. — Nachwei-

sung von schwefliger Säure (Liebermann) 521. — Nachweisung von schwefliger Säure (Warta) 647. — optisches Verh. (Nessler und Barth, M.) 252. — Prüfung auf Kartoffelzucker (Nessler und Barth, M.) 252. — schweflige Säure darin (Liebermann) 538. — Untersuchung (Roesler; Haas) 522.
Weinanalyse (Ulbricht) 236.
Weinbergschnecke, neues Alkaloid (Landwehr) 243.
Weine, böhmische, Zusammens. (Deyl) 12. — des Jahrganges 1879 (Musculus und Amthor) 537. — gegipste, Zulässigkeit (Nencki) 538. — Untersuchung (Kayser, R.) 234.
Weingeistige Extrakte, Darstell. (Hager) 102.
Weinsäure, Bestimm. (Amthor) 522. — Bestimm. im Wein (Kayser, R.) 13. — freie, Erkennung im Wein (Nessler und Barth, M.) 252. — Löslichkeitskurven (Leidie) 585. — trockene Destillationsprodd. (Liebermann) 356. — Umwandlung in Traubensäure (Lidoff) 37. — s. Rechtsweinsäure.
Weinstein, Bestimm. (Amthor) 522.
Weifsmetall, neues, von Mewburn 416.
Weizenpflanze, Wirkungen äufserer Einflüsse auf die formale Ausgestaltung (Bretfeld, v.) 381.
Werkblei, Entkupfern durch Saigerung auf den Freiberger Hütten (Schertel) 570.
Werkkupfer, Bestimm. der darin enthaltenen fremden Elemente (Fresenius) 419.
Wertigkeit (Armstrong) 273.
Wismut, Atomgewicht (Muir) 24. — Bestimm. (Jål) 826. — elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233. — Halogensalze (Muir) 24. — spezifisches Gewicht im festen und flüssigen Zustand (Roberts und Wrightson) 149. — Verh. vor dem Lötrohr (Ross) 55. — volumerische Bestimm. (Muir und Robbs) 59. — volumetrische Bestimm. als Oxalat (Muir und Robbs) 138.
Wismutnitrat, Einw. von Cyankalium (Muir) 24.
Wismutsäure, Salze (Meschecerski) 778.
Wismutsubnitrat, arsenhaltiges (Chittenden und Lambert) 403.
Witherit, künstliche Darst. (Bourgeois) 405. — (Miron und Bruneau) 643.
Wolframbronzen (Philipp) 356.
Wolframoxyd, Beständigkeit in Beziehung zu den Atomgewichten (Zimmermann) 617.
Wolframstahl 783.
Wolframsäure, Giftigkeit (Merti und Luchsinger) 718. — kolloidale (Klein) 231.
Wolframsaures Natron, Einw. von Arsensäure und Phosphorsäure (Lefort) 287.
Wollastonit, Einw. von Natriumhydrat und Carbonat (Flight) 406.

Xanthin, Umwandlung in Theobromin und Caffeïn (Fischer, E.) 395. — Untersuchung (Kossel) 597.
Xeronsäure (Roser) 802.
Xylidin-Ponceau (Lauber und Grabowski) 494.
Xylol, Methylierung mit Methyl- und Aluminiumchlorid (Jacobsen) 69.
Xylole, isomere, Derivate (Radziszewski und Wispek) 662.
Xylolrot von Coupier (Rosenstiehl) 73.
Xylolsulfamide, Benzolderivate (Mahon) 680.
Xylylenamin (Fricke) 299.
Xylylphosphinige Säure (Michaelis und Paneck) 491.
Xylylphosphinsäure (Michaelis und Paneck) 491.
Xylylphosphorchlorür (Michaelis und Paneck) 491.

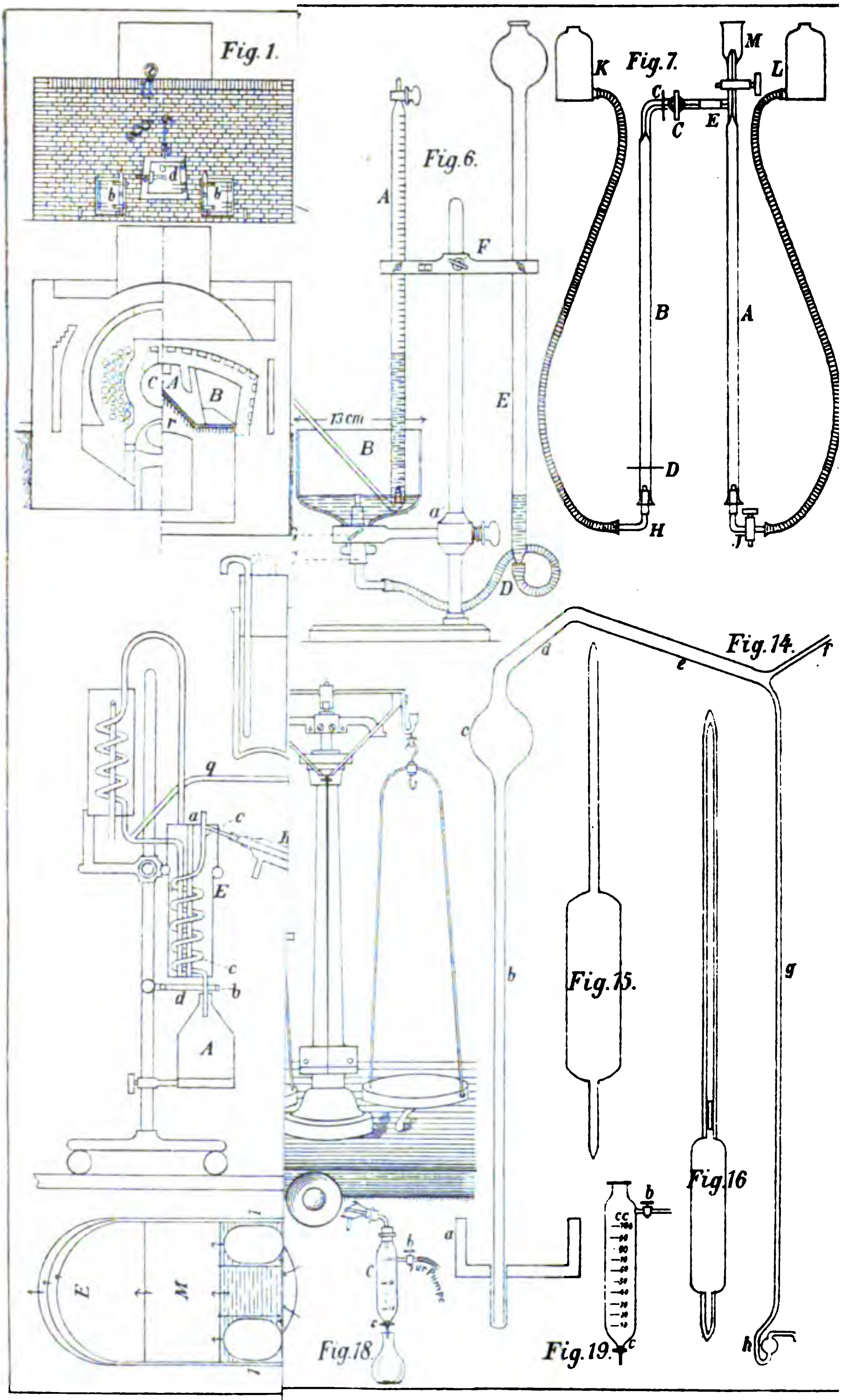
Zähigkeit der Flüssigkeiten und Beziehung zur chemischen Konstitution (Pribram und Handl) 88.
Zählapparat (Machowsky; Oppel; Hodek; Schäffer und Budenberg) 412.
Zählapparate (Sebek, J. und G., Divis-Gross; Machowsky) 412.
Zellen, lebende, reduzierende Eigenschaften (Reinke) 245.
Zersetzungspfannen (Newall, R. S. und F. S.) 608.
Zimmtsäure, Ätherifikationsgeschwindigkeit (Menschutkin) 157. — chemischer Wert (Menschutkin) 793.
Zimmtsäurederivate (Erlenmeyer) 710.
Zimmtsäuremethylketon (Claisen und Claparède) 71.
Zimmtsäurephenylketon (Claisen und Claparède) 71.
Zink, Einflufs der Wärme auf die Molekularstruktur dess. (Kalischer) 229. — Einw. von Schwefelsäure (Muir und Robbs) 23. — elektrolytische Bestimm. in Mineralien (Millot) 418. — elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233. — Oxychloride dess. (André) 438. — Siedepunkt (Violle; Troost) 284. — Verh. vor dem Lötrohr (Ross) 55. — volumetrische Bestimm. durch Titrieren mit Ferrocyankalium (Mahon) 646.
Zinkacetat, Zers. bei Gegenwart von Wasser (Riban) 165.
Zinkblende, Abrösten (Kosmann) 668. — krystallographische Beobachtungen (Hautefeuille) 12.
Zinkchlorid, Zers. durch Zink (Gladstone und Tribe) 20.
Zinkchloride, ammoniakalische, Bildungswärme (André) 389.
Zinkkohleelemente, Gebrauch bei der Elektrolyse (Berthelot; Tommasi) 481. — elektromotorische Kraft (Berthelot; Tommasi) 546. 547.
Zinkoxyd, schwefelsaures, Reinigung (Prunier) 706.
Zinkproduktion von Europa i. J. 1880. 479. — der rheinischen und belgischen Hütten 1881. 666.

Zinksulfat für die Papierfabrikation (Fischer, A.) 591. — krystallisiertes (Hautefeuille) 24.
Zinkweifs, Darst. (Freemann) 591.
Zinn, Desaggregation (Markownikoff) 23. — Einw. von Schwefelsäure (Muir und Robbs) 23. — Nachweis bei Gegenwart von Antimon (Muir) 58. — spezifisches Gewicht in festem und flüssigem Zustand (Roberts und Wrightson) 149. — salpetersaures (Weber, R.) 618. — Verhalten vor dem Lötrohr (Ross) 55.
Zinndiselenid, Verbb. (Ditte) 750.
Zinndisulfid, Verbb. (Ditte) 750.
Zinnindustrie, britische 48.
Zinnober, Fabrikation in China (Maccallum) 267.
Zinnoxybromide (Preis und Rayman) 774.
Zinnoxyd, Dimorphismus (Levy und Bourgeois) 454.
Zinnoxydul, Einw. von sauren Lösungen (Ditte) 285. — Einw. von Salzlösungen (Ditte) 342.
Zinnoxydulsalze, Reaktionen (Ditte) 343.
Zinnsulfür, Einw. von Ammoniumsulfhydrat (Ditte) 456. — Einw. alkalischer Sulfide (Ditte) 454.
Zinntetrabromid (Preis und Rayman) 773.
Zinntetrabromidammoniak (Preis und Rayman) 773.
Zinntetrabromidhydrat (Preis und Rayman) 774.
Zirkon (Cross und Hillebrand) 817. — elektrolytische Bestimm. und Trennung (Classen und Bauer) 233.
Zirkularpolarisation durch chemische Körper unter dem Einflufs des Magnets (Perkin) 658.
Zorgit, Verarbeitung (Billaudot) 610.
Zucker, Bestimm. mittels übermangansaurem Kali (Collier) 234. — Bestimm. durch alkalische Kupferlösung (Tucker) 266. — Endreaktion, Bestimm. mit Fehling'scher Lösung 540. — Inversion durch Kohlensäure (Maumené) 170. — Nachweis im Harn (Müller, W.) 606. — Verteilung in der Rübe (Marek) 734.
Zuckerarten, Einw. von Kupferoxydhydrat (Habermann und Hönig) 531.
Zuckerartige Substanzen in den Pflanzen, Ursprung (Perrey) 401.
Zuckerkalk, Darst. aus Melasse (Graf Buonaccarsidi Pistoja; Drucker; Stammer) 412. — Darst. aus Melassekalk (Klinghammer) 591.
Zuckerrohr, pilzkrankes (Knop) 446.
Zuckerrübe, Dämpfung (Pecold) 537. — weifse, schlesische (Leplay) 806.
Zuckerrübensamen, Ammoniakgehalt (Pellet) 42.
Zuckerrübenwurzel, Ammoniakgehalt (Pellet) 42.
Zuckersäure, Verh. zu alkalischer Kupferlösung (Kiliani) 51.
Zuckersaft, Raffinieren (Gawalowski, Trabitsch und Teichmann) 591.
Zuckersirup, brauner, Bestimm. von Stärkesirup darin (Wolff) 827.
Zündpatronen aus Dynamit (Nobel) 608.
Zusammendrückbarkeit der Elemente und der daraus entstehenden Verbindungen (Troost) 578.

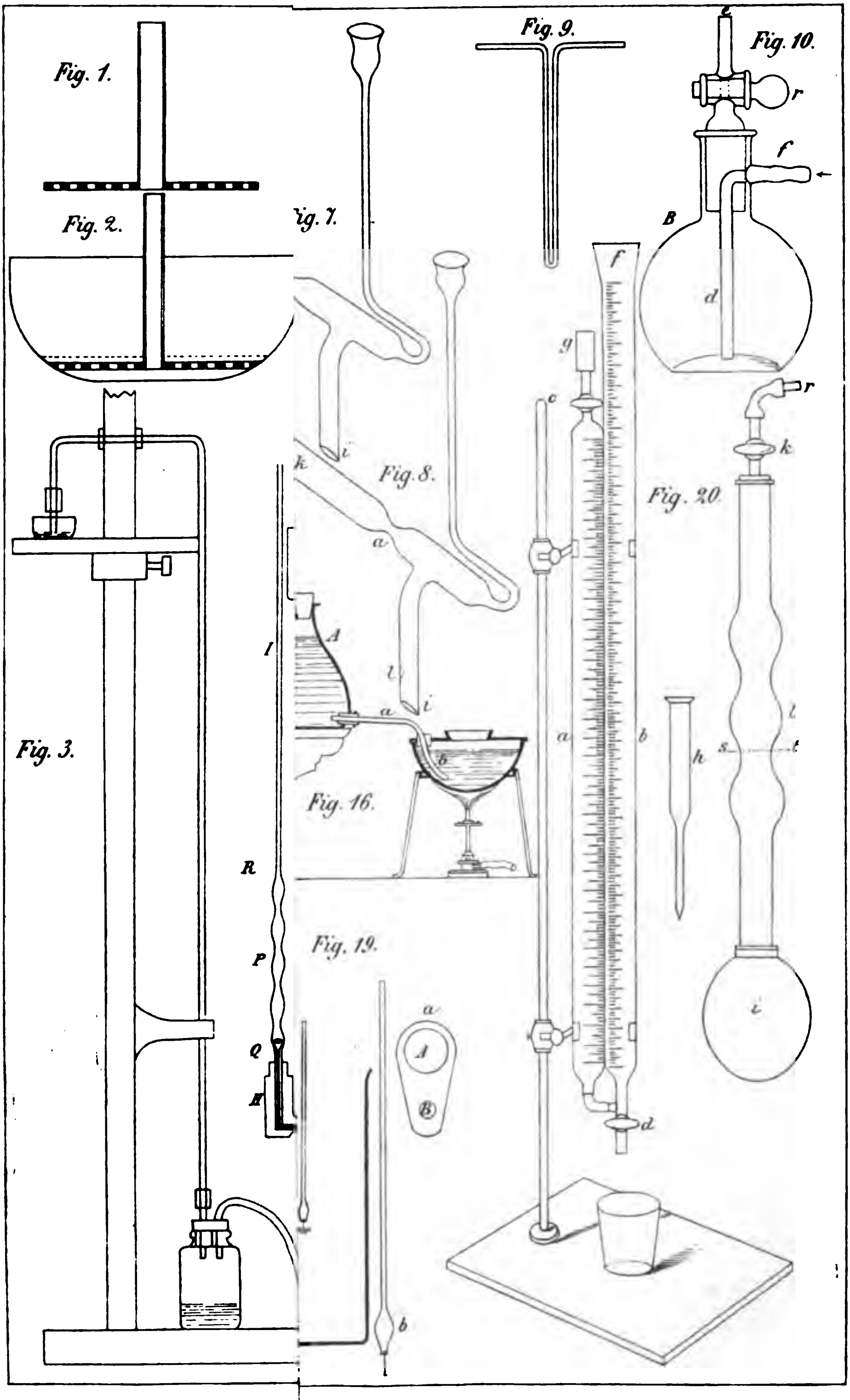
Berichtigungen.

Seite	53	Zeile	8 u. 21 v. u.	statt: Amylam lies: Amylan.
„	68	„	29 v. u.	lies: „bei der ersten zur Salzlösung so lange Schwefelsäure hinzufügte".
„	82	„	30 v. u.	statt: der lies: oder.
„	84	„	14 v. o.	„ keine lies: eine.
„	84	„	18 v. u.	„ grofser Verlust lies: grofses Verdienst.
„	130	„	21 v. u.	„ Kohlensäure lies: Ameisensäure.
„	148	„	23 v. u.	„ Schwefelsäure lies: Schwefelarsen.
„	195	„	24 v. u.	„ $4 KHO_3$ lies: $2 KHO_2$.
„	203	„	11 v. u.	„ Kohlenstoff lies: Kohlensäure.
„	204	„	5 v. u.	„ I lies: 1.
„	235	„	22 v. o.	„ Mn,O_4 lies: Mn_3O_4.
„	306	„	14 v. o.	„ verflüchtigt lies: verflüssigt.
„	315	„	7 v. o.	„ Kohlensäure, Alkalien lies: Kohlensaure Alkalien.
„	321	„	25 v. u.	„ Wasserstoff lies: Sauerstoff.
„	444	„	11 v. o.	„ Wasserstoffbildung lies: Schwefelwasserstoffbildung.
„	450	„	22 v. u.	lies: gelbem Quecksilberoxyd ähnlich.
„	467	„	34 v. u.	„ Kupfer lies: Kupferchlorid.
„	520	„	24 v. o.	„ Bleisulfid lies: Bleisulfat.
„	617	„	28 v. u.	„ Kohlensäure lies: Chromsäure.
„	618	„	31 v. u.	„ Zinnoxyd lies: Zinnoxydul.
„	723	„	23 u. 24 v. o.	lies: dessen Chloroplatinat und Chloraurat löslich und unkrystallisierbar sind.
„	727	„	11 v. o.	statt: Quecksilberchlorür lies: Quecksilberchlorid.
„	799	„	10, 11 u. 15 v. o., sowie Zeile 5 v. u.	statt: mg lies überall: mill. (d. h. Millième = Tausendstel, also = g).
„	799	„	13 v. u.	statt: Von lies: Vor.
„	800	„	10 v. o.	„ 1,68 M. lies: 1,68 Pf.

Die Erklärung der Figurentafeln findet sich in geordneter Reihenfolge in den Nummern 7, 27 und 44.

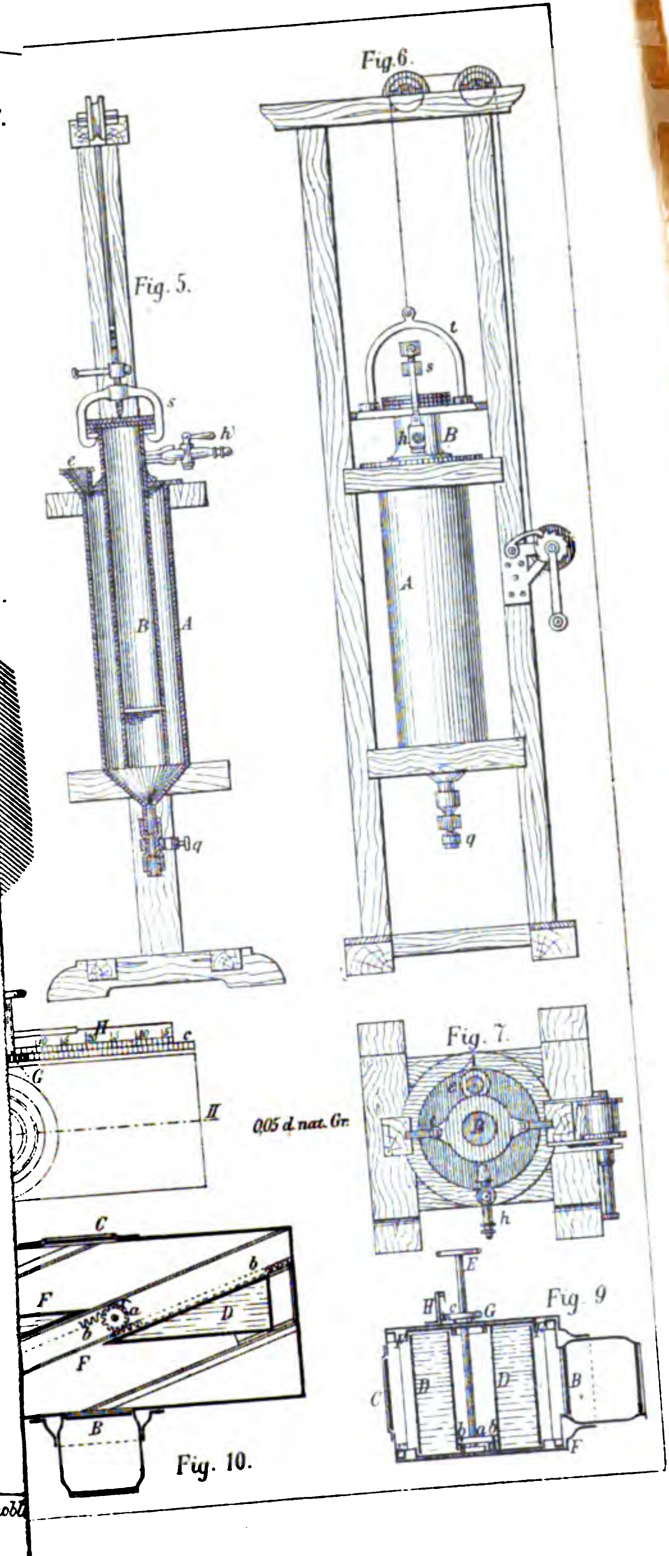


Gez. Eugen Strassberger, *Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.*



Gez. u. gest. von Knobloch *Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.*

Tafel IV.



Tafel V.

3.

Fig. 5.

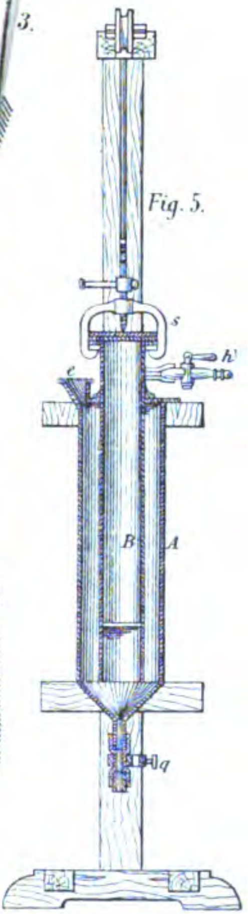
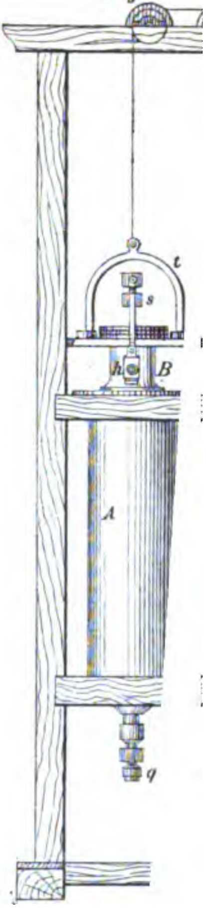


Fig. 6.



4.

0,05 d. nat. Gr.

Fig

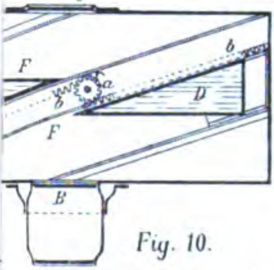
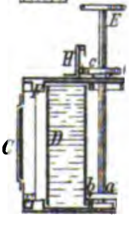


Fig. 10.



Knoblo

RETURN TO→ **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5 2-HR	6 USE

[redacted]
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

NON-CIRCULATING BOOK